

明 細 書

高シリカ型CDS-1ゼオライト

技術分野

- [0001] 本発明は、金属担持用固体、新規ゼオライト合成のための前駆体材料、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等に用いることのできる、新規な結晶性層状化合物、及び分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤、化学反応場等に用いることのできる、新規な高シリカ含有ゼオライト及びそれらの製造方法等に関するものである。

背景技術

- [0002] ゼオライトは、原子レベルで規則的に配列したマイクロ孔(3-10 Å)を有し、骨格構造の構成元素が、Si、Al、Oからなるアルミノシリケートは、形状選択的なあるいは骨格構造に起因した化学的・物理的吸着作用を持つことによりモレキュラーシーブ(分子ふるい)、分離吸着剤、イオン交換体、石油関連触媒としての機能を有する。天然及び合成ゼオライトとして150種類ほどの異なる構造が知られ、それらは、それと骨格元素の組成を組み合わせることで、目的に合わせた化学的性質や構造安定性、耐熱性を兼ね備えた多孔質材料として、石油化学を中心とする幅広い産業分野で用いられている。
- [0003] 各ゼオライトは、規則的な細孔構造をもつ結晶構造により区別され、一義的なX線回折パターンを与える。そして、結晶構造はゼオライトの細孔や空孔の形や大きさを規定する。各モレキュラーシーブの吸着特性や触媒性能は部分的にはその細孔や空孔の形や大きさで決まる。従って、特定の応用を考えた場合、ある特定のゼオライトの有用性は少なくとも部分的にはその結晶構造に依存する。実用に供されているゼオライトは構造面から分類すれば10数種類にすぎない。これは、使用に当たっての機械的強度や耐熱性が低いものが多いことによる。
- [0004] 高シリカ組成のゼオライトは、耐熱性が高い、疎水性が高いという2つの意味で低シリカ組成よりも優れており、十分な機械的強度を備えている。これらの性質は、ゼオライトを有機反応の触媒として使用する場合に重要である。ゼオライト合成研究の初期

の段階では、シリカ／アルミナ比の低い生成物しか得られていなかったが、シリカ源からなる出発ゲル中に有機結晶化調整剤を加えることで、ずっとシリカ／アルミナ比の高い組成を持つゼオライト合成が可能になった(非特許文献1)。例えば、MFI型ゼオライトであるシリカライトは高い疎水性を有し分離吸着剤として用いられている。

[0005] ゼオライトの触媒性能や吸着特性は、細孔や空孔の大きさや形状、すなわち、その結晶構造に依存する。現在、工業利用が可能なゼオライトの種類は限られており、更に用途を拡大するためには新規の結晶構造を有するゼオライトの合成が望まれる。特に、新規構造を持った耐熱性の優れた高シリカゼオライトの合成は、近年注目されている気相ベックマン転移(特許文献1、2)などの高機能触媒として非常に有用であると考えられる。

[0006] これらのゼオライトは、一般に、水熱合成法、すなわち、大量の水とアルミニウム源、シリカ源、アルカリ金属及びアミン類などの有機結晶化調整剤(生成するゼオライトの細孔を形成する鑄型剤)を所望の化学組成になるように調合し、オートクレーブ等の圧力容器にそれらを封じ込め、加熱することにより、自己圧下で製造されている。近年、触媒・材料分野では、より大孔径の高シリカゼオライトの合成が課題となっている。

[0007] そのためのアプローチの一つは、有機結晶化調整剤の空間的なサイズを大きくすることで、生成ゼオライトの細孔径も広がると期待される。今日では、有機結晶化調整剤はゼオライトの結晶化プロセスに重要な役割を担うと考えられている。有機アミンと4級アンモニウムカチオンを調整剤に使用することは1960年代初頭に最初に用いられた(非特許文献2)。その後、このアプローチにより多くの新規ゼオライトが発見されるに至っただけでなく、生成する結晶性生成物の化学組成範囲を従来よりも広げた。

[0008] しかし、4級アンモニウムカチオンなど一部を除く多くの有機結晶化調整剤では、ゼオライト骨格を形成するための分子設計の指針も確立しておらず、合成も高度な技術と時間を要する。また、工業的にはそれら有機結晶化調整剤を燃焼させゼオライト中から除去するプロセスも必要となり、コストや環境面では問題がある。また、水熱合成法では結晶化のメカニズムがいまだ明確にはなっていない。

[0009] 一方、このゼオライト(粉末)をセラミックスや金属の多孔質基板支持体上に製膜し

たゼオライト膜は、ゼオライトの分子ふるい作用や親和性(疎水性又は親水性)を利用し、浸透気化法によるアルコールと水の分離やガス分離膜として用いられるようになってきている。このような状況から、様々な多孔質支持体を用いたゼオライト膜及びその製造方法が提案されている。

- [0010] 近年、ゼオライト膜合成技術の向上により、蒸溜法に代るアルコールの分離法として実用化された例として、例えば、酸素8員環構造を有するA型ゼオライトの親水性を利用した、アルコール水溶液からの水選択透過によるアルコールの濃縮方法(特許文献3)がある。しかしながら、このA型ゼオライトは、耐酸性が、他の高シリカ型ゼオライトと比較して、劣るため(酸と接触するとその構造が破壊される)、酸性の混合物と水との分離には使用することが困難であるという課題があった。
- [0011] 高シリカ組成のゼオライトは、耐熱性が高い、疎水性が高いという2つの意味で、A型ゼオライト等の低シリカ組成の膜よりも優れている。そこで、これらの観点から、高シリカ型ゼオライト膜の製造方法の開発研究が種々試みられている。
- [0012] ゼオライトは、可塑性に乏しいため、膜化する場合、ほとんどの場合は水熱合成法、すなわち、大量の水とアルミニウム源、シリカ源、アルカリ金属、アミン類などの有機結晶化調整剤を適宜目的の生成物ゼオライト組成になるように調合し、オートクレーブ等の圧力容器にそれらを封じ込めて、アルミナやムライトなどの多孔質基板やチューブを共存させて加熱することにより、それらの基板上にゼオライト膜を合成している。また、ゼオライト種結晶を塗布した後、更に、水熱合成することにより欠陥のないゼオライト膜を合成している(例えば、特許文献4:DDR型ゼオライト膜の製造方法)。これらの手法で合成されたゼオライト膜は、気体又は液体混合物からの分離・濃縮などに利用される(例えば、特許文献5:モルデナイト型ゼオライト膜複合体及びその製造方法並びにそれを用いた濃縮方法)。しかしながら、これらのゼオライト膜は、全て既存のゼオライトを用いて作製したゼオライト膜であり、当技術分野では、更に、優れたゼオライト膜の開発が強く要請されていた。
- [0013] ところで、 ϵ -カプロラクタムは、6-ナイロン製造の主原料として、有機化学工業の基幹物質の一つである。現在、工業化されている ϵ -カプロラクタムの製造方法としては、シクロヘキサノンオキシムから硫酸触媒を用い、液相反応で ϵ -カプロラクタム

へと転位させる、いわゆるベックマン転位反応が主流である。また、硫酸に代わる触媒として、固体酸を用いる方法も検討されている。これらの反応は、気相中で行われ、例えば、ほう酸系触媒(特許文献6、及び特許文献7)、シリカ・アルミナ系触媒(特許文献8)、固体リン酸触媒(特許文献9)、複合金属酸化物触媒(非特許文献3)、ゼオライト系触媒(非特許文献4、及び特許文献10)、が提案されている。また、最近では、固体酸の性質の少ない低固体酸性シリカゼオライト系触媒も検討されている(特許文献11、特許文献12、及び特許文献13)。

[0014] 前記の硫酸を用いる方法では、多量の発煙硫酸を使用するため、絶えず装置の腐食が問題となり、加えて、多量に副生する硫酸の処理が大問題となる。また、上述のように、上記問題を解決する方法として、固体酸を用いる方法が提案されているが、いずれの方法も、目的物である ϵ -カプロラクタムの選択率、触媒寿命等に問題がある。また、最近、低固体酸性シリカゼオライト(MFI型)によるベックマン転位反応が見出されて、高選択反応が報告がされている。この場合の低固体酸性シリカゼオライトは、高シリカ物(シリカライト又はZSM-5系)である。

[0015] しかしながら、一般に、それらのものの調製にあたっては、結晶化調製剤として、TPAOH(テトラプロピルアンモニウムヒドロキシレート)などの非常に高価なアミン類を多量に使用しなければならないという問題点がある。しかも、その合成は、水熱条件下で行われ、煩雑である上に、ゼオライト使用時にアミン類を焼きだすという操作を行う必要があり、熱エネルギーを多量に消費する。更に、この低アルミタイプのシリカゼオライトの合成には、アルミニウムの除去のために、複雑な操作を繰り返す必要があり、極めて高価な触媒となっている。このような現状から、当技術分野では、ベックマン転位に高性能を示すゼオライト系触媒で、製造工程が煩雑でなく、高価なアミンも用いない新しいゼオライトの開発が強く求められていた。

[0016] 特許文献1:特開2000-256308号公報
特許文献2:特開2000-256309号公報
特許文献3:特開平7-185275号公報
特許文献4:特開2003-159518号公報
特許文献5:特開2003-144871号公報

特許文献6:特開昭53-37686号公報

特許文献7:特開昭46-12125号公報

特許文献8:英国特許第881927号明細書

特許文献9:英国特許第881926号明細書

特許文献10:特開昭57-139062号公報

特許文献11:特開昭62-126167号公報

特許文献12:特開昭63-54358号公報

特許文献13:特開昭62-281856号公報

非特許文献1:R. M. Barrer 1982, Hydrothermal Chemistry of Zeolites,
New York:Academic Press, Inc. pp. 157-170

非特許文献2:R. M. Barrer and P. J. Denny, J. Chem. Soc., 1961, 97
1-982

非特許文献3:日本化学会誌, No. 1, 77(1977)

非特許文献4:Journal of Catalysis, 6, 247(1966)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0017] 従来の水熱合成法は、一段合成の場合であり、そのため、新規な結晶構造を有するゼオライトを合成するには、様々な合成条件を細かく試行・調査するしかなく、特に骨格構造を任意に作り上げることは困難とされている。

[0018] この問題は、従来型合成法では物質設計に関する、明確な設計プロセスが構築されていないためと考えられている。多機能なゼオライト化合物を新たに製造するための1つの考え方として、原子レベルで高度に規則化した層状化合物の基本骨格部位(パーツ)を用い、積み木細工のように新化合物を設計し、組織化させることである。しかしながら、所望のパーツのみを均一に合成すると同時に、それらを効率的につなぎ合わせる論理的方法は従来皆無であった。本発明者らは、無定型シリカ・アルミナ及び層状化合物のゼオライトへの固相転換反応の研究の過程で、本発明を着想し、完成するに至った。

[0019] 本発明の第1の態様は、新規な結晶性層状化合物とそれをパーツに用い構築され

る新規な結晶構造を有する高シリカ含有ゼオライト、及びそれらの製造方法を提供することを目的とするものである。

[0020] また、本発明の第2の態様は、高シリカ型ゼオライト膜を合成するにあたり、既存のゼオライトではなく、全く新規なゼオライトであるCDS-1ゼオライト膜を簡便に合成する方法を提供することを目的とするものである。また、本発明は、緻密なCDS-1膜の合成法を提供することを目的とするものである。また、本発明は、疎水性が高く、かつ耐熱性に優れた特性を有する新規ゼオライト膜を提供することを目的とするものである。また、本発明は、工業的な液体及びガス分離プロセス等に採用され得るゼオライト膜を簡便に、かつ、短期間で製造することが可能であるばかりでなく、例えば、石油化学工業において、分離と触媒作用を持ち合わせたメンブレンリアクター等として好適なゼオライト膜を提供することを目的とするものである。

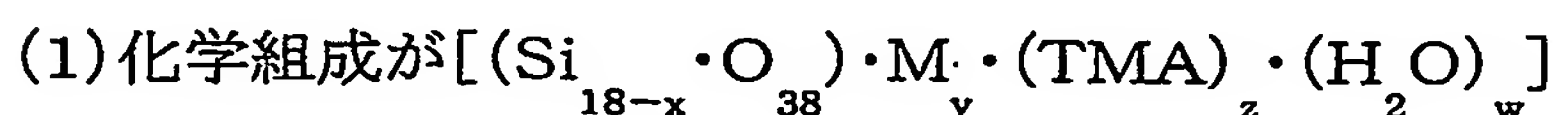
[0021] 更に、本発明の第3の態様は、シクロヘキサンオキシムからCDS-1を触媒として用いてベックマン転位反応によりε-カプロラクタムを製造する方法を提供することを目的とするものである。また、本発明は、ベックマン転位に高性能を示す新規高シリカゼオライト触媒であるCDS-1を用いて、高効率にε-カプロラクタムを合成する新規ε-カプロラクタムの工業的生産方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0022] 次に、本発明の第1の態様について説明する。

本発明者らは、結晶性層状化合物の基本構造と多くのゼオライト構造との類似性に着目し、脱水重縮合を使ったトポスタティックな相転移的な手法により、新規な粉末X線回折パターンを示す図2及び図3に表されるような層状化合物と幾何学的相似な結晶構造を有するゼオライトが合成できることを見出すことで本発明を完成した。この新規な層状化合物をPLS-1 (Pentagonal-cylinder Layered Silicate)、また、PLS-1から得られる新規なゼオライトをCDS-1 (Cylindrically Double Saw-Edged type 1)と呼ぶ。

[0023] すなわち、本発明は、以下の技術的手段から構成される。



(式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、MはNa、K、Li等のアルカリ金

属陽イオンを表し、 x は $0 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、 z は $6 \leq z \leq 8$ 、 w は $0.02 \leq w \leq 1.5$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子とからなる共有結合性のネットワークを形成し、ナノサイズの1次元微細孔を有する単一層状骨格を基本構造とすること、且つ粉末X線回折パターンにおける d の格子面間隔が少なくとも下記表7に記載されたものであることを特徴とする結晶性層状化合物。

表7

$d(\text{\AA})$	相対強度
10.47 \pm 0.2 vs	
8.38 \pm 0.15	w
7.34 \pm 0.15	m
7.00 \pm 0.1	m
6.51 \pm 0.1	m
6.45 \pm 0.1	s
5.86 \pm 0.05	m
5.82 \pm 0.04	m
5.66 \pm 0.04	w
5.23 \pm 0.04	m
5.07 \pm 0.04	w
4.90 \pm 0.04	s
4.75 \pm 0.04	m
4.57 \pm 0.04	w
4.40 \pm 0.04	m
4.35 \pm 0.04	s
4.26 \pm 0.04	s
4.19 \pm 0.04	vs
4.00 \pm 0.04	m
3.94 \pm 0.035	s
3.85 \pm 0.035	s

3. 83±0. 035	vs
3. 78±0. 035	w
3. 67±0. 035	m
3. 63±0. 035	s
3. 60±0. 035	w
3. 55±0. 035	m
3. 51±0. 035	m
3. 50±0. 035	vs
3. 48±0. 035	vs
3. 38±0. 035	m
3. 34±0. 035	w
3. 32±0. 035	s

(表中、dは格子面間隔を表わす。また、w＝弱い相対強度、m＝中位相対強度、s＝強い相対強度、vs＝極めて強い相対強度を意味する。)

(2) 上記層状化合物において、Si－Oネットワーク中のSi原子周りのO原子の局所配位が3配位と4配位から構成される上記(1)記載の結晶性層状化合物。

(3) 上記層状化合物において、その結晶構造の層間空隙にアルカリ金属陽イオン及び有機結晶化調整剤を含む上記(1)記載の結晶性層状化合物。

(4) 上記層状化合物において、層間の有効空隙が3 Å以上となっている上記(1)記載の結晶性層状化合物。

(5) 上記層状化合物において、ケイ素5員環以上の骨格部位から構成される細孔を有する上記(1)記載の結晶性層状化合物。

(6) 結晶性層状化合物を有機結晶化調整剤の存在下で加熱することにより、化学組成 $[(\text{Si}_{18-x} \cdot \text{O}_{38}) \cdot \text{M}_y \cdot (\text{TMA})_z \cdot (\text{H}_2\text{O})_w]$ (式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.2$ 、yは $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、zは $6 \leq z \leq 8$ 、wは $0.02 \leq w \leq 1.5$ の範囲を表す。)で表される結晶性層状化合物を合成することを特徴とする結晶性層状化合物の製造方法。

(7) 上記(1)から(5)のいずれかに記載の結晶性層状化合物を合成する請求項6記載の結晶性層状化合物の製造方法。

(8) 有機結晶化調整剤が、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類から選ばれた少なくとも一種である上記(6)又は(7)記載の結晶性層状化合物の製造方法。

(9) 化学組成が $[(\text{Si}_{36-x}\text{T}_y\text{O}_{72})\cdot\text{M}_z]$ (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてAl, Ga, Fe, Ce原子を表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子の共有結合からなる微細孔構造を有することを特徴とするゼオライト。

(10) 粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d(Å)が少なくとも下記表8及び表9に記載されたものである上記(9)記載のゼオライト。

表8

d(Å)	相対強度
9.17±0.05	100
6.86±0.05	35
6.11±0.05	5
5.50±0.05	4
4.84±0.05	1
4.70±0.05	1
4.58±0.05	3
4.44±0.05	7
4.35±0.05	7
4.09±0.05	6
3.88±0.05	8
3.81±0.05	9
3.68±0.05	3
3.43±0.05	25

3.41 ± 0.05	29
3.31 ± 0.05	8
3.24 ± 0.05	9
3.07 ± 0.05	1

表9

d(Å)	相对強度
9.25 ± 0.05	100
8.85 ± 0.05	7
7.67 ± 0.05	4
6.85 ± 0.05	65
6.14 ± 0.05	7
4.74 ± 0.05	6
4.65 ± 0.05	7
4.49 ± 0.05	13
4.40 ± 0.05	5
4.10 ± 0.05	5
3.90 ± 0.05	7
3.84 ± 0.05	8
3.71 ± 0.05	5
3.44 ± 0.05	30
3.34 ± 0.05	14
3.26 ± 0.05	9
3.08 ± 0.05	4
2.99 ± 0.05	3
2.89 ± 0.05	2
2.75 ± 0.05	1
2.37 ± 0.05	2

1. 97 ± 0.05 2

1. 86 ± 0.05 2

(11) 結晶の格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnma)、格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnmm)、格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 14.74 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pbcm)、及び格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90 \pm 0.3^\circ$ の範囲にある単斜晶型(空間群P21/m)で結晶構造が記載可能な上記(9)記載のゼオライト。

(12) 骨格構造内におけるSi原子周りのO原子の局所配位が4配位から構成される上記(9)記載のゼオライト。

(13) Si原子とO原子の結合により構成される骨格構造が規則的な幾何学性を有する上記(9)記載のゼオライト。

(14) ガス吸着による平均細孔径が0.48nm以上の細孔を有する上記(9)記載のゼオライト。

(15) 上記(1)記載の結晶性層状化合物を脱水重縮合することにより、化学組成が $[(\text{Si}_{36-x}\text{T}_y\text{O}_{72}) \cdot \text{M}_z]$ (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてAl, Ga, Fe, Ce原子を表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表されるゼオライトを合成することを特徴とするゼオライトの製造方法。

(16) 脱水重縮合させる条件として、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ torrの範囲における真空下にて製造される上記(15)記載のゼオライトの製造方法。

(17) 脱水重縮合させる加熱温度が400～800℃である上記(15)記載のゼオライトの製造方法。

(18) 脱水重縮合させる条件として、大気圧中で製造される上記(15)記載のゼオライトの製造方法。

(19) 脱水重縮合させる加熱温度が300～800℃である上記(15)記載のゼオライト

の製造方法。

(20)加熱昇温温度が毎分0.5～50℃である上記(15)記載のゼオライトの製造方法。

(21)用いる支燃性ガスが、分子状の酸素分子を含んだガスである上記(15)記載のゼオライトの製造方法。

(22)上記(9)から(14)のいずれかに記載のゼオライトからなることを特徴とする触媒又は分離・吸着用部材。

[0024] 以下、本発明を、結晶性層状化合物、ゼオライトの順に図面を参照して説明する。

この結晶性層状化合物を一般的に説明すると、図2及び図3に示す層状化合物は、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環による微細孔がシリケート内に含まれている。そして、シリケート層間にイオン半径1.0オングストローム以上の陽イオン、また、直径3.0オングストローム以上の有機アミン類などの有機結晶化調整剤による層が介在して全体を構成している。

[0025] 本発明方法の原料である結晶性層状化合物は、シリカ源、イオン半径1.0オングストローム以上のアルカリ源、直径3.0オングストローム以上のアミン等の有機結晶化調整剤、及び溶媒からなる有機結晶化調整剤含有層状ケイ酸塩を合成する。シリカ源としては、好適には、例えば、 SiO_2 が使用されるが、これらに制限されるものではない。

[0026] 有機結晶化調整剤としては、層間内にアクセスできるものであり、層間を広げられる、またシリケート骨格構造を形成する鑄型としての作用を有するものであれば、従来公知のものが全て使用できる。例えば、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類、ホスホニウムイオン(R_4P^+ :Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基)などが挙げられる。本発明で好ましく使用される有機結晶化調整剤は、テトラメチルアンモニウム塩である。

[0027] また、この製造方法における反応成分とその反応モル比は、上記の目的とする前記一般式で表される、結晶性層状化合物の組成によって適宜定めればよい。

[0028] 原料を混ぜあわせてできるゾル・ゲル混合溶液からの結晶性層状化合物の反応プ

ロセスは、多量の水が存在する状態で加熱処理をした場合、オートクレーブなどの反応容器を加熱する。加熱温度に特に制限はないが、好ましくは100～200℃、より好ましくは140～170℃、反応時間は、好ましくは3時間～30日、より好ましくは3日～14日である。得られた粉体はアセトンと水で洗浄し、乾燥させる。

[0029] このようにして作り出した化合物が層状であることの証明は、 ^{29}Si -MAS NMR、SEM観察及び粉末XRDで行った。なお、以下の解析データは後記する実地例1の試料で解析し、得たものである。 ^{29}Si -MAS NMRより解析したSi周りのOの配位環境を図4に示す。スペクトル中には-98ppmと-104ppm付近に Q^3 、また、-113ppm付近に Q^4 に帰属されるピークが観測された。 Q^3 は1個のSiのまわりに3個のSi-Oが存在し、 Q^4 では4個のSi-Oが存在していることを表す。Siの4官能性であるため、 Q^3 の残り1つの官能基はSi-Oではない。この場合は、Oが O^- もしくはOHとなっている。通常ゼオライトは完全に閉じたSi-Oネットワークであるので全てが Q^4 となる。 Q^3 が含まれていることは、部分的にネットワークが途切れていること示し、シリケートが層状構造であることを意味する。ケイ素5員環の存在は、粉末XRD構造解析から、図2及び図3に示される概念構造に類似した結晶構造を得たことによって明らかとなった。SEM写真からは、図5のような1辺が1～2mm、厚さが0.2mm程度の鱗片状の結晶であることがわかった。

[0030] 更に、結晶性層状化合物PLS-1は、粉末X線回折で下記表10に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

表10

d(Å)	相対強度
10.47±0.2	vs
8.38±0.15	w
7.34±0.15	m
7.00±0.1	m
6.51±0.1	m
6.45±0.1	s
5.86±0.05	m

5.82±0.04	m
5.66±0.04	w
5.23±0.04	m
5.07±0.04	w
4.90±0.04	s
4.75±0.04	m
4.57±0.04	w
4.40±0.04	m
4.35±0.04	s
4.26±0.04	s
4.19±0.04	vs
4.00±0.04	m
3.94±0.035	s
3.85±0.035	s
3.83±0.035	vs
3.78±0.035	w
3.67±0.035	m
3.63±0.035	s
3.60±0.035	w
3.55±0.035	m
3.51±0.035	m
3.50±0.035	vs
3.48±0.035	vs
3.38±0.035	m
3.34±0.035	w
3.32±0.035	s

(表中、dは格子面間隔を表わす。また、w＝弱い相対強度、m＝中位相対強度、s＝強い相対強度、vs＝極めて強い相対強度を意味する。)

[0031] 次に、CDS-1ゼオライトを一般的に説明すると、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環及び8員環からなる細孔が、図1に示されるような原子配列により全体を構成する結晶構造をもった高シリカ含有のゼオライトである。

[0032] CDS-1ゼオライトは、粉末X線回折で下記表11に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

表11

d(Å)
9.17±0.05
6.86±0.05
6.11±0.05
5.50±0.05
4.58±0.05
4.44±0.05
4.35±0.05
4.09±0.05
3.88±0.05
3.81±0.05
3.68±0.05
3.43±0.05
3.41±0.05
3.31±0.05
3.24±0.05

[0033] CDS-1ゼオライトは、図1に示されるような大きさの異なる円筒型の細孔が交互にシート上に積み重なった構造をしており、結晶構造はシート骨格の積層不整合などによる歪みを生じやすい。場合によっては、上記の回折パターン以外に下記表12に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

表12

d(Å)

9.25±0.05

8.85±0.05

7.67±0.05

6.85±0.05

6.14±0.05

4.74±0.05

4.65±0.05

4.49±0.05

4.40±0.05

4.10±0.05

3.90±0.05

3.84±0.05

3.71±0.05

3.44±0.05

3.34±0.05

3.26±0.05

3.08±0.05

[0034] この場合であっても、骨格トポロジーは後述の ^{29}Si -MAS NMR及び窒素吸着の測定により、表11で示されるCDS-1ゼオライトとは基本的に同一である。従って、平均構造が若干歪み、対称性の低い結晶構造へ変化することはあるが、骨格の幾何学的関係は図1を満たしている。

[0035] CDS-1ゼオライトは、PLS-1を真空下での加熱と支燃性ガス流通下での加熱の2種類の場合によって得られ、それぞれ最適な加熱条件が異なる。まず、真空下における合成法を説明する。先のようにして得られたPLS-1粉末結晶のみを、パイレックス(登録商標)又は石英ガラス管に入れ、窒素トラップを備えた真空ラインに接続し、真空中で加熱処理し脱水重縮合させることでCDS-1ゼオライトが得られる。このとき、到達真空度は特に制限はないが、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ torrの範囲

である。また、加熱温度も同様に特に制限がないが、好ましくは400～800℃である。脱水重縮合の過程で、真空度は低下するが、完全にゼオライトに転移する真空度は再び上昇する。

[0036] 真空下での熱処理により得られた化合物は、はじめの重量に対して約15%減少する(図6)。従って、結晶性層状化合物PLS-1に含有される有機結晶化調整剤は、燃焼もしくは脱離し、生成物であるCDS-1ゼオライトの結晶構造には分子としては殆ど含まれていない。得られた粉末生成物は灰色をしており、炭化物が残留物として認められる。

[0037] 残留物の除去が必要な場合は、例えば、CDS-1ゼオライトの結晶1000mgをアルミナ製のシャーレに入れ、マッフル炉を用いて1000ml/minの空気気流下で室温より1.4℃/minで650℃まで昇温し、650℃で4時間保持する。最終の生成物は白色粉末である。本実施例のゼオライトの粉末XRD測定からは、回折ピークは、表11に示されるCDS-1ゼオライト固有のものとはほぼ同一である。

[0038] 図7に示されるCDS-1ゼオライトと層状化合物PLS-1の窒素ガスの吸着等温曲線から、CDS-1では吸着体積が大幅に増加しており、細孔構造を持った吸着表面積の大きなゼオライト化合物に変化したことがわかる。

[0039] このゼオライトのアルゴンガスの吸着等温曲線から、密度半関数法により細孔径分布を解析した結果を図8に示す。本実施例のゼオライトは、気体の吸着性能が高く、細孔径の分布は0.48nm以上であり、既知のゼオライトが持つ細孔径と同レベルのマイクロ孔を有することを示している。また、全細孔容積は0.6ml/gである。

[0040] このようにして作り出した化合物が細孔構造を有するゼオライトであることの証明は、²⁹Si-MAS NMR、Arガス吸着の結果と、粉末XRDデータを使った詳細な結晶構造解析から行う。なお、以下の解析データは、後述する実地例1の試料で解析し、得たものである。²⁹Si-MAS NMRスペクトルを図4に示す。スペクトル中にはQ⁴に帰属されるピークのみがみられる。通常ゼオライトは、結晶外表面を除き、完全に閉じたSi-Oネットワーク構造であるため、統計的にはQ⁴シグナルのみが観測される。このことから、局所構造がゼオライトに特有な細孔構造に起因したものであることがわかる。ケイ素5員環及び8員環からなる細孔の存在は、粉末XRDデータによる結晶構

造解析から、図1に示される骨格構造に酷似した結晶構造を得たことによって明らかとなった。また、新たに形成されたケイ素8員環は2種類有り、図9で示される有効サイズが見積もられた。また、図1の構造モデルについてリートベルト解析による構造精密化を行ったところ、図10のように十分に妥当な信頼度因子が得られた。また、SEM写真からは図11のような1辺が1～2mm、厚さが0.2mm程度の鱗片状の結晶で、層状化合物PLS-1のモルフォロジーと殆ど変化していないことがわかった。

[0041] CDS-1は支燃性ガス流通でも条件を最適化することで得ることができ、先と同じPLS-1粉末結晶のみを、パイレックス(登録商標)又は石英管に入れ、支燃性ガスを流しながら加熱により脱水重縮合を行うことで、CDS-1が得られる。ここで、支燃性ガスの流量は、厳密には特定しないが、好ましくは50mgのPLS-1に対して毎分10mL以上が必要である。より好ましくは50mgのPLS-1に対して毎分10～100mL程度の流量が望ましい。

[0042] また、支燃性ガスとは、酸素を含むガスのことであり、純酸素、空気など酸素分子を含むガスを指す。ここでは、支燃性ガスとして乾燥空気を使用した。通常のゼオライト合成の際と同様に、残留有機テンプレートを効果的に燃焼させるために必要である。

[0043] 次に、本発明の第2の態様について説明する。

本発明者らは、ケイ素5員環を含む結晶構造を持った層状珪酸塩(PLS)から、その幾何学的類似性を活用することによって、ケイ素5員環及び8員環構造を含んだ結晶構造を有するゼオライトが合成できることを見出した。具体的には、真空中や空气中、酸素雰囲気中などの条件下で、PLS内に存在するSi-OH基を縮合することで新規なゼオライトに転換した。このゼオライトCDS-1は、化学組成が $[(\text{Si}_{36-x} \cdot \text{O}_{72}) \cdot \text{M}_y]$ (式中、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子との共有結合からなる細孔構造を有し、幾何学的な結晶構造(原子配列)をもつ多孔質物質(ゼオライト)である。CDS-1の細孔径は、ゼオライトの中では小さいものであり、二酸化炭素(CO_2)、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)などの低分子ガスの分離膜として適用できる可能性を有する。また、本発明の、CDS-1は、X線回折パターンにおける格子面間隔d(Å)が少なくとも表4又は表5に記載されたものである。

- [0044] 次に、本発明の、CDS-1ゼオライト膜及びその製造方法の好適な態様を説明する。なお、本発明において、数値範囲の記載は、両端値のみならず、その中に含まれる全ての任意の中間値を含むものとするとともに、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが可能である。
- [0045] 本発明の新規高シリカ型ゼオライトCDS-1膜を合成する方法として、例えば、(1)その前駆体物質であるPLSを多孔質支持体上に形成せしめ、焼成及び／又は真空処理することによりPLS内のSi-OH基を縮合させ、CDS-1膜に転換する方法、(2)CDS-1粉末を、多孔質支持体に種付け、吸い込み等によって塗布した後、アルカリ及びシリカ源の含まれた水溶液にて水熱合成することにより、塗布したCDS-1結晶を二次成長させることで膜化する方法、が例示される。これらの方法では、CDS-1ゼオライト膜の合成に、前駆体化合物として、結晶性層状化合物PLS(特願2002-331333号)と同一のものが用いられる。
- [0046] 本発明における支持体としては、例えば、アルミナ、ムライト、ジルコニア、ステンレススチールやアルミニウムを代表とする金属あるいは合金製、金属酸化物等の多孔質支持体、陽極酸化膜多孔質支持体等が例示される。好ましくは平均細孔径が0.1〜10ミクロンを有する当該多孔質支持体を用いられ、例えば、PMチューブ(管状支持体)、F(平板円盤状又は角板形状)等の製品((株)ニッカトー)がある。これらの支持体の表面処理の方法としては、水洗い、超音波洗浄などが例示され、好ましくは、例えば、水による1〜10分の超音波洗浄により、支持体表面の洗浄を行う方法が用いられる。
- [0047] 本発明においては、水熱合成法により前述の多孔質支持体にPLSを製膜する。PLSは、SiO₄の四面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、珪素5員環による微細高がシリケート内に含まれた構造を有している。そして、シリカ源、イオン半径1.0Å以上のアルカリ源、直径3.0オングストローム以上のアミン類等の有機結晶化調整剤及び溶媒から合成される有機結晶化調整剤含有層状ケイ酸塩である。支持体上への膜の作製には、例えば、予め合成したPLSの種晶を多孔質支持体に擦り込んだ後、再度水熱合成することにより、種晶を成長させて強固な連続膜にしても

良い。この水熱合成には、適当な容器、例えば、耐圧容器が使用される。多孔質支持体を耐圧容器内へ配置する方法としては、例えば、容器の底面、容器の中間部、容器の上部、容器と平行、容器と垂直、容器とある程度の角度をもった配置等により、耐圧容器内に多孔質支持体を存在させる方法が例示される。また、PLS種晶を水熱合成時に出発原料中に0.1～30wt%、好ましくは3～10wt%存在させることで、PLS結晶化速度を短縮することもできる。

[0048] 本発明においては、例えば、CDS-1ゼオライトの合成に、前駆体化合物として、結晶性層状化合物PLSを、前述した多孔質支持体に成膜し、先ず、PLS膜を得る。その後、得られたPLS膜を空气中で300～800℃、好ましくは400～600℃、毎分0.1～30℃、好ましくは毎分0.5～10℃の速度で焼成することにより、CDS-1膜に転換できる。なお、この焼成工程は、PLSのSi-OH基を縮合させるのが目的であり、真空中での焼成、例えば、PLS膜を任意の大きさのガラス管に入れ、窒素トラップ及びターボ分子ポンプの付いた汎用真空ラインにガラス管を接続し、真空中で加熱処理することでCDS-1膜に転換しても良い。このとき、到達真空度は、特に制限はないが、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ torrの範囲で、加熱温度は、好ましくは400～800℃である。

[0049] 本発明のゼオライト膜を構成するCDS-1は、その結晶構造において、(1)結晶の格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnma)、(2)結晶の格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnnm)、(3)結晶の格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 14.74 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pbcm)、及び、(4)結晶の格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90 \pm 0.3^\circ$ の範囲にある単斜晶型(P21/m)、であることを特徴とする。また、CDS-1は、X線回折パターンにおける格子面間隔 $d(\text{ \AA})$ が少なくとも表4又は表5で示されるものであることを特徴とする。CDS-1膜の、別の製造方法の例として、予め合成したCDS-1の種結晶を、多孔質支持体に塗布した後、二次成長させることにより製膜する方法を挙げられる。この方法では、PLSを合成し、その後、PLS中に含まれるSi-OH基を縮合

させてCDS-1とする。次いで、多孔体支持体にCDS-1種結晶を塗布した後、ケイ素を含むアルカリ水溶液中で種結晶を二次成長させることによりCDS-1膜とする。得られた、CDS-1膜は、例えば、気相ベックマン転移反応において触媒活性を示すばかりでなく、 Al-SiO_2 八員環構造($4.5 \times 3.3 \text{ \AA}$)を有するため、分離膜素材としても耐熱性、耐酸性を有する部材として有用である。例えば、このCDS-1膜を用いた浸透気化法による水／エタノール分離を行った結果、エタノールに対する水の分離係数＝23、浸透流速＝ $0.23 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ を示した。CDS-1が水選択透過膜の性質を決めたことは、PLSからの縮合の際の残存 Si-OH が膜内に存在していることによるものと考えられる。

[0050] 次に、本発明の第3の態様について説明する。

本発明は、結晶性層状ケイ酸塩化合物を脱水重縮合させることによって得られる、化学組成が $[(\text{Si}_{36-x} \text{T}_y \cdot \text{O}_{72}) \cdot \text{M}_z]$ (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてのAl, Ga, Fe, Ceを表し、 x は $0 \leq x \leq 3.0$ 、 y は $0 \leq y \leq 1.0$ 、 z は $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、 Si-O の共有結合からなる微細孔構造を有し、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造(原子配列)を持つことを特徴とするゼオライト(CDS-1)を触媒として用いて、シクロヘキサノキシムからベックマン転位反応により ϵ -カプロラクタムを製造することを特徴とするものである。

[0051] 本発明の方法で使用するCDS-1ゼオライトの構造的な特徴を説明すると、このCDS-1は、 Si-O の4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環及び8員環からなる細孔が、幾何学的配列により全体を構成する結晶構造(原子配列)を持つことを特徴とする高シリカ含有のゼオライトである。本発明で用いられるゼオライトは、このような構造的な特徴を有するものであれば、いずれの方法で得られたものでも良く、その製造方法は特に制限されない。

[0052] 本発明で用いるCDS-1ゼオライトは、粉末X線回折で下記表13に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

表13

$d(\text{\AA})$

9. 17±0. 05
6. 86±0. 05
6. 11±0. 05
5. 50±0. 05
4. 84±0. 05
4. 70±0. 05
4. 58±0. 05
4. 44±0. 05
4. 35±0. 05
4. 09±0. 05
3. 88±0. 05
3. 81±0. 05
3. 68±0. 05
3. 43±0. 05
3. 41±0. 05
3. 31±0. 05
3. 24±0. 05
3. 07±0. 05

[0053] また、本発明のCDS-1ゼオライトは、大きさの異なる円筒型の細孔が交互にシート上に積み重なった構造をしており、その結晶構造は、シート構造の歪を生じやすく、場合によっては、上記の回折パターン以外に、下記表14に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

表14

d(Å)
9. 25±0. 05
8. 85±0. 05
7. 67±0. 05
6. 85±0. 05

6. 14 ± 0.05

4. 74 ± 0.05

4. 65 ± 0.05

4. 49 ± 0.05

4. 40 ± 0.05

4. 10 ± 0.05

3. 90 ± 0.05

3. 84 ± 0.05

3. 71 ± 0.05

3. 44 ± 0.05

3. 34 ± 0.05

3. 26 ± 0.05

3. 08 ± 0.05

[0054] この場合であっても、その細孔構造は、後述の ^{29}Si -MAS NMR及び窒素吸着の測定結果により、CDS-1ゼオライトのものと基本的に同一である。従って、CDS-1ゼオライトは、その平均構造が、斜方晶の結晶構造から若干歪んで低い対称性の結晶構造へ変化することはあるが、その場合でも、骨格の幾何学的配置は、図1を満たしている。

[0055] 次に、この高シリカゼオライト触媒CDS-1の合成方法の一例を説明する。

本発明では、CDS-1ゼオライトの合成に、前駆体化合物として、好適には、例えば、結晶性層状化合物PLS-1(特願2002-331333)と同一のものをを用いることができる。ここで、このPLS-1(Pentasil Layered Silicate)について詳細に説明すると、この結晶性層状化合物は、 Si-O の4面体配位の繰返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環による微細孔がシリケート内に含まれた構造を有している。このPLS-1は、好適には、例えば、シリカ源、イオン半径1.0オングストローム以上のアルカリ源、直径3.0オングストローム以上のアミン等の有機結晶化調整剤、及び溶媒から有機結晶化調整剤含有層状ケイ酸塩として合成される。結晶化調整剤としては、好適には、例えば、四級アミンTMAOH(テトラメチルアンモニウムヒドロキ

シレート)が使用される。

- [0056] このPLS-1の製造方法における反応成分とその反応モル比は、一般式が $[(\text{Si}_{18-x} \cdot \text{O}_{38}) \cdot \text{M}_y \cdot (\text{TMA})_z \cdot (\text{H}_2\text{O})_w]$ (式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.2$ 、yは $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、zは $6 \leq z \leq 8$ 、wは $0.02 \leq w \leq 1.5$ の範囲を表す。)で表される、結晶性層状化合物の組成によって適宜定めることができる。
- [0057] 得られたPLS-1を、例えば、任意の大きさのガラス管に入れ、窒素トラップ及びターボ分子ポンプの付いた汎用真空ラインにガラス管を接続し、真空中で加熱処理することでCDS-1ゼオライトが得られる。このとき、到達真空度は、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ torrの範囲であり、加熱温度は、好ましくは $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $400 \sim 800^\circ\text{C}$ であるが、これらに制限されるものではない。
- [0058] 上記加熱処理することにより得られる化合物は、はじめの重量に対して約20%減少する。最終の生成物は、白色粉末であり、粉末XDRによる分析において、回折ピークは、表2に示されるものと同一であり、CDS-1ゼオライトの特徴的な回折ピークを有している。
- [0059] このゼオライトは、気体の吸着性能が高い。また、このゼオライトは、窒素ガスの吸脱着に履歴があることから、外表面吸着の特性を有している。また、図9に、結晶構造モデルをもとに算出される、Si-O骨格構造に含まれる2種類のケイ素8員環の有効細孔径を示す。ここで、酸素原子の半径は、文献に従って 1.35 \AA とした(Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson 2001, P. 11; ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES, Elsevier参照)。図9に示されるように、細孔径は平均 0.48 nm であり、既知のゼオライトの細孔径と同レベルの細孔を有している。
- [0060] このようにして合成した化合物が、細孔構造を持ったゼオライトであることは、 ^{29}Si -MAS NMR、SEM及び粉末XRDの測定と、詳細な結晶構造解析により確認される。 ^{29}Si -MAS NMRスペクトルのスペクトル中にはQ4に帰属されるピークのみがみられる。通常、ゼオライトは、結晶外表面を除き、完全に閉じたSi-Oネットワーク構造であるので、Q4のみしか表れない。このことから、局所構造がゼオライトに特有な細孔構造に起因したものであることがわかる。ケイ素5員環及び8員環からなる細

孔の存在は、粉末XRDデータによる結晶構造解析から、図1に示される骨格構造に酷似した結晶構造が得られることによって確認される。

[0061] 以上のように、本発明で使用する新規高シリカゼオライト触媒CDS-1は、ペンタシル型筒連結層状化合物PLSを減圧下加熱することにより、層間にシラノール基の脱水縮合を起こさせ、環状ゼオライトとすることで合成されるものであり、製造工程が簡単であり、均一なゼオライトが得られ易いという利点を持っている。しかも、PLS合成時に使用する結晶化調整剤の四級アミンTMAOH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシレート)も、MFIシリカライト、シリカライトに使用される高価なTPAOH(テトラプロピルアンモニウムヒドロキシレート)と比べて、市販価格で約1/2から1/3と廉価であるという利点もある。また、PLSからCDS-1合成時に使用されたTMAOHの大部分が回収されるので、TMAOHを繰り返し使うことができる、という大きな利点もある。更に言えば、TMAOHを取り出すのに焼成という操作を行わなくても良いという利点もある。

[0062] 本発明では、上記CDS-1の合成過程において、好適には、結晶性層状ケイ酸塩化合物を大気圧中で脱水重縮合させる方法が採用される。その場合、好適には、加熱温度は300～800℃であり、加熱昇温速度は毎分0.1～10℃である。また、本発明では、CDS-1として、好適には、例えば、その前駆体を第6族遷移金属酸化物(Cr, Mo, Wなど)により処理することにより得られるCDS-1、また、窒素吸着による細孔分布解析から平均細孔径が0.48nm以上のマイクロ孔を有し、その体積が0.6 cc/g以上であるCDS-1、更に、陽イオン交換体もしくは水素イオン交換体としてのCDS-1、例えば、硝酸アンモニウムを用いてイオン交換を行い、プロトン置換したCDS-1、が用いられるが、これらに制限されない。

[0063] 本発明の、シクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法において、好適には、反応温度は150～500℃、シクロヘキサノンオキシムのWHSVは0.001h⁻¹から20.0h⁻¹である。本発明は、シクロヘキサノンオキシムを、気相でε-カプロラクタムへと転位させる、いわゆるベックマン転位反応において、新規な結晶性CDS-1ゼオライト触媒を用いることを特徴とするものであり、それ以外の構成については、特に制限されるものではなく、通常の反応方法、反応条件、及び反応装置等

を使用することができる。本発明により、例えば、希釈溶媒としてメタノールを使用し、360℃の反応条件で95%の転化率、85%の選択性で ϵ -カプロラクタムが得られることが分かった。

発明の効果

- [0064] 本発明のゼオライトは、新規な結晶構造を有し、低コストでシリカ含有量が高く、平均0.48nm以上のマイクロ孔を有することから、金属担持用固体、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤材料及び化学反応場などへ適用させることができる。本発明のゼオライトの製造方法によれば、新規な結晶構造を有するCDS-1ゼオライトを容易に形成することができる。また、本製造法は、前駆体となる層状化合物の骨格構造をそのまま脱水重縮合させ、より高次元の構造体を得る方法であり、従来非常に困難であった新規ゼオライトの原子レベルでの構造設計について新しい指針を与えるものである。この製造法を拡張し、他元素(Al、Ga、遷移金属原子など)を骨格に加えるための化学修飾を組み合わせることで、例えば高い触媒機能を兼ね備えた、新規な骨格元素置換型ゼオライトの製造が可能になると期待される。
- [0065] 本発明の第2の態様により、(1)高シリカ型ゼオライト膜を提供できる、(2)既存のゼオライトではなく、全く新規なゼオライトであるCDS-1ゼオライト膜を簡便に合成する方法を提供できる、(3)疎水性が高く、かつ耐熱性に優れた特性を十分に発揮することができる緻密なゼオライト膜を提供できる、(4)工業的な液体及びガス分離プロセス等に採用され得るゼオライト膜を簡便に、かつ、短期間で製造することが可能である、(5)例えば、石油化学工業において、分離と触媒作用を持ち合わせたメンブレンリアクター等として好適なゼオライト膜を提供できる、という効果が奏される。
- [0066] 本発明の第3の態様により、(1)新規な結晶性CDS-1ゼオライト触媒を用いた、 ϵ -カプロラクタムの製造方法を提供できる、(2)ベックマン転位に高性能を示す新規シリカ系ゼオライト触媒を用いて、 ϵ -カプロラクタムを高効率で合成することができる、(3)従来法におけるような、多量の発煙硫酸の使用、多量に副生する硫酸の処理等の問題のない、新しい転位反応を確立することができる、(4)ゼオライト系触媒として、簡便な工程で、低コストで合成したCDS-1を使用する新しい合成プロセスを

提供することができる、という効果が奏される。

発明を実施するための最良の形態

[0067] 次に、本発明の第1の態様の実施例を示す。

以下、粉末X線回折(XRD)パターンは、マックスサイエンス社M21X及びMXP3TA-HRを使用し、Cu K α 線及びCu K α_1 線を用いて、0.02°間隔のステップスキャンにより得た。結晶構造解析には、指数付けプログラムTREOR90、リートベルト解析プログラムRIETAN-2000、直接法プログラムEXPO(SirWare)、アクセルリス株式会社Cerius2を用いた。また、熱重量分析にはマックスサイエンス社TG-DTA2000を、²⁹Si-MAS NMRにはブルカーバイオスピン社AMX-500を使用した。アルゴン吸着等温線は、カンタクローム社Autosorb-1MPにより81.4 K(液体アルゴン)にて測定した。また、窒素吸着等温線は、島津製作所社ASAP2010により77 K(液体窒素)にて測定した。また、生成物の化学組成は、ICP分析(セイコーインスツルメント株式会社製SPS-1500R)により決定した。

実施例 1

[0068] 結晶性層状化合物PLS-1の製造

SiO₂(商品名:CABOT Co. 製Cab-O-Sil M5)を10.0g取り、15%濃度のTMAOH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド:和光純薬工業)22.0g、0.5規定のKOH(和光純薬工業)を5.0g、H₂Oを25.0g、1,4-dioxane(和光純薬工業)を50.0gに加えて、1時間程良く攪拌した。このときの混合物は、Parr社製テフロン(登録商標)内筒を有するオートクレーブ(内容積300ml)に移し、150°Cで10日間加熱処理した。オートクレーブから取り出した後、エタノール及び水で充分洗浄を行い、70°Cの温度下で12時間乾燥させ、粉末状の生成物を得た。

[0069] 本生成物が層状化合物PLS-1であることを²⁹Si-MAS NMR、SEM及びXRD測定により確認した。この生成物の粉末X線回折パターンから、表15に示される格子面間隔d(Å)が得られた。

表15

d(Å)

10.46±0.10

8. 38 ± 0.05

7. 34 ± 0.05

7. 00 ± 0.05

6. 51 ± 0.05

6. 45 ± 0.05

5. 86 ± 0.05

5. 82 ± 0.05

5. 66 ± 0.05

5. 23 ± 0.05

5. 07 ± 0.05

4. 90 ± 0.05

- [0070] PLS-1の窒素脱・吸着等温線を図7に示す。PLS-1は吸着容量が少ないことがわかる。上が脱着等温線、下が吸着等温線である。図5に、PLS-1の電子顕微鏡写真像を示す。1～2mmの薄い鱗片状の結晶形態であり、層状構造に特有の劈開面を有していることがわかる。

実施例 2

- [0071] 結晶性層状化合物の製造

実施例1において、PLS-1を合成するのに、160℃で5日間の加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1が生成物として得られた。

実施例 3

- [0072] 結晶性層状化合物の製造

実施例1において、PLS-1を合成するのに、160℃で10日間の加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1が生成物として得られた。

実施例 4

- [0073] 結晶性層状化合物の製造

実施例1において、PLS-1を合成するのに、170℃で5日間の加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1が生成物として得られた。

実施例 5

[0074] 結晶性層状化合物の製造

実施例1において、PLS-1を合成するのに、170℃で10日間の加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においては、PLS-1の単相は生成せず、若干のPLS-1及び非晶質シリカが生成した。このことは、加熱処理が進行しすぎ、高密度な非晶質相へ変化したため、PLS-1の単相が生成しなかったものと思われる。

実施例 6

[0075] CDS-1ゼオライトの製造その1:真空下での加熱処理

このPLS-1を、内径25mmのパイレックス(登録商標)又は石英ガラス管に3.0g入れ、真空ラインに接続し、 5×10^{-6} torrの真空下で、室温から500℃まで4時間かけて昇温、4時間保持、1時間かけて室温まで冷却の3行程からなる熱処理を行い、灰色の粉末であるCDS-1ゼオライトを生成物として得た。このときの重量は2.55gであった。この生成物の粉末XRDパターンから、表16に示される、CDS-1の特徴づけられる回折ピークが観測された。

表16

d(Å)	相対強度
10.46±0.10	100
7.34±0.05	3
7.00±0.05	6
6.51±0.05	8
6.45±0.05	13
5.86±0.05	5
5.66±0.05	5
5.23±0.05	1
5.07±0.05	4
4.90±0.05	13
4.75±0.05	5
4.40±0.05	5

4. 35±0. 05	14
4. 26±0. 05	10
4. 19±0. 05	33
4. 00±0. 05	4
3. 94±0. 05	15
3. 85±0. 05	12
3. 83±0. 05	20
3. 67±0. 05	4
3. 62±0. 05	13
3. 55±0. 05	6

- [0076] 図11に、CDS-1ゼオライトの走査型電子顕微鏡写真像を示す。1辺が1～2 μm 、厚さ0. 2 μm 程度の薄い鱗片状の結晶形態であり、PLS-1とCDS-1の両者の結晶モルフォロジーが殆ど同じなことから、層状構造であるPLS-1とトポタスティックな構造変化によってCDS-1ゼオライトが生成されたことがわかる。

実施例 7

- [0077] CDS-1ゼオライトの製造その1:真空下での加熱処理

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を575℃として加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、CDS-1が生成物として得られた(図12)。

実施例 8

- [0078] CDS-1ゼオライトの製造その1:真空下での加熱処理

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を650℃として加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、CDS-1が生成物として得られた(図12)。

実施例 9

- [0079] CDS-1ゼオライトの製造その1:真空下での加熱処理

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を725℃として加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、CDS-1が生成物として得られ

た(図12)。

実施例 10

[0080] CDS-1ゼオライトの製造その1:真空下での加熱処理

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を800℃として加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においても、CDS-1が生成物として得られた(図12)。

実施例 11

[0081] CDS-1ゼオライトの製造その1:真空下での加熱処理

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を425℃として加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例においては、粉末XRDパターンにおいて、CDS-1と特徴づけられるピークが観測されたが、図12に示されるように、それ以外の回折ピークも若干観測され、構造変化における中間体であると考えられる。

実施例 12

[0082] CDS-1ゼオライトの製造その1:真空下での加熱処理

実施例1において、熱処理設定温度を200℃、300℃、350℃として加熱処理した以外は同一条件で行った。本実施例では、もとの層状化合物PLS-1に特徴づけられる粉末XRDパターンを示したことから、CDS-1が合成されなかった。このことから、図12で示されるように、熱処理温度が約400℃を境界にPLS-1からCDS-1へ構造変化していることがわかる。

実施例 13

[0083] CDS-1ゼオライトの製造その2:支燃性ガス加熱処理

図13に、毎分1℃で400℃まで昇温し、その温度で5時間保持した時の生成物のXRDチャートを示す。この生成物は、図12に示される層状結晶性化合物PLS-1とは明らかに異なる結晶性の化合物へと変化したことが見て分かる。

実施例 14

[0084] CDS-1ゼオライトの製造その2:支燃性ガス加熱処理

PLS-1を、大気圧下、乾燥空気を流しながら脱水重縮合を行った。図14に示す

ように、脱水温度は200－700℃の間で行い、50℃間隔で焼成温度を変えた。この方法でCDS－1ゼオライトを得るためには、300℃くらいから600℃未満くらいの間で焼成するのが望ましい。より好ましくは350℃から500℃の間で行うと良い。

- [0085] また、300℃未満では層状シリケートの脱水重縮合は進行しないことが確認された。一方、600℃以上の高温では、CDS－1に由来する構造が認められるが、非晶質部分が多く存在し、良質なCDS－1を得ることができない。

実施例 15

- [0086] CDS－1ゼオライトの製造その2: 支燃性ガス加熱処理

昇温温度については、これを特に指定しないで、図15に示すように、毎分1－20℃の間での昇温温度で400℃に昇温し、それぞれ5時間保持した。層状結晶性シリケートPLS－1に含まれる有機テンプレートの急激な脱離・焼成に伴う結晶構造の破壊を防ぐために、好ましくは毎分5℃以下での昇温が望ましい。

- [0087] 400℃の加熱温度では、昇温温度の違いより得られるCDS－1ゼオライトについて、粉末X線結晶構造解析から著しい構造の相違点は認められない。

- [0088] 400℃の加熱温度では、昇温温度が毎分1℃以下でも、XRDパターンは実施例13に示したCDS－1のパターンと変わらないことから、CDS－1が得られたことを確認した。

- [0089] また、400℃の加熱温度では、昇温温度が毎分20℃以上でも、実施例13に示したCDS－1のXRDのパターンと変わらないことから、CDS－1が得られたことを確認した。

実施例 16

- [0090] CDS－1ゼオライトの製造その2: 支燃性ガス加熱処理

焼成の保持時間については、これを特に指定しないで、図15に示すように、毎分1℃で400℃まで昇温し、それぞれの保持時間で焼成した時のXRDチャートを示す。これを見る限り、焼成保持時間により、得られる新規ゼオライトCDS－1の構造には顕著な変化が認められない。しかしながら、焼成保持時間が短いCDS－1には不完全燃焼の有機テンプレートにより、若干、茶色身を帯びた粉末が得られるのに対し、長時間保持したCDS－1は白色に近い粉末として得ることができる。

- [0091] 保持時間を10時間以上で行っても、実施例13に示したCDS-1のXRDのパターンと変わらないことから、CDS-1が得られたことを確認した。

実施例 17

- [0092] CDS-1ゼオライトの製造その2: 支燃性ガス加熱処理

純酸素流量下、焼成を行っても、実施例13に示したCDS-1のXRDのパターンと変わらないことから、CDS-1が得られたことを確認した。

- [0093] また、非減圧下空気中での焼成を行っても、実施例13に示したCDS-1のXRDのパターンと変わらないことから、CDS-1が得られたことを確認した。

実施例 18

- [0094] CDS-1ゼオライトの製造その2: 支燃性ガス加熱処理

次に、スケールアップによる影響を確かめるために、10.0gのPLS-1を用い、マッフル炉にて毎分1℃の昇温温度で昇温温度で400℃に昇温し、10時間保持した。このとき、支燃性ガス(乾燥空気)の流量は毎分13Lとした。得られた生成物は淡い黄褐色の粉末試料で、収量は7.21gであった。測定したXRDのパターンが実施例13に示したCDS-1のそれと変わらないことから、CDS-1が得られたことを確認した。

実施例 19

- [0095] CDS-1ゼオライトの製造その2: 支燃性ガス加熱処理

9.51gのPLS-1を用い、マッフル炉にて毎分1℃の昇温温度で昇温温度で450℃に昇温し、10時間保持した。このとき、支燃性ガス(乾燥空気)の流量は毎分13Lとした。得られた生成物はやや黄色を帯びた粉末試料で、収量は6.70gであった。測定したXRDのパターンが実施例13に示したCDS-1のそれと変わらないことから、CDS-1が得られたことを確認した。

実施例 20

- [0096] CDS-1ゼオライトの製造その2: 支燃性ガス加熱処理

5.27gのPLS-1を用い、マッフル炉にて毎分1℃の昇温温度で昇温温度で500℃に昇温し、10時間保持した。このとき、支燃性ガス(乾燥空気)の流量は毎分7Lとした。得られた生成物は白色粉末で、収量は4.01gであった。測定したXRDのパタ

ーンが実施例13に示したCDS-1のそれと変わらないことから、CDS-1が得られたことを確認した。

実施例 21

[0097] 金属含有の結晶性層状化合物PLS-1及びCDS-1ゼオライトの製造

実施例1のPLS-1の合成において、原料に対してAlがモル比で1%以下になるように $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業) 0.030gを添加し、それ以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1と同じ粉末XRDパターンを示す生成物が得られた。次に、この生成物のICP分析から、0.025 (wt/wt%) のAlが検出された。このAl含有PLS-1を用いて、実施例と同様に、 500°C 、 5×10^{-6} torrの真空加熱による脱水重縮合を行った。本実施例においても、粉末XRD、NMR測定から、CDS-1と同じ構造と見なされる生成物が得られた。

実施例 22

[0098] 金属含有の結晶性層状化合物PLS-1及びCDS-1ゼオライトの製造

実施例1のPLS-1の合成において、原料に対してGaがモル比で1%以下になるように $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (添川理化学社) 0.030gを添加し、それ以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1と同じ粉末XRDパターンを示す生成物が得られた。この生成物のICP分析から、0.36 (wt/wt%) のGaが検出された。次に、このGa含有PLS-1を用いて、実施例1と同様に、 500°C 、 5×10^{-6} torrの真空加熱による脱水重縮合を行った。本実施例においても、粉末XRD、NMR測定から、CDS-1と同じ構造と見なされる生成物が得られた。

実施例 23

[0099] 金属含有の結晶性層状化合物PLS-1及びCDS-1ゼオライトの製造

実施例1のPLS-1の合成において、原料に対してCeがモル比で1%以下になるように $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業) 0.069gを添加し、それ以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1と同じ粉末XRDパターンを示す生成物が得られた。この生成物のICP分析から、0.51 (wt/wt%) のCeが検出された。次に、このGa含有PLS-1を用いて、実施例1と同様に、 500°C 、 5×10^{-6} torrの真空加熱による脱水重縮合を行った。本実施例においても、粉末XRD、NMR測定から、CD

S-1と同じ構造と見なされる生成物が得られた。

実施例 24

[0100] 金属含有の結晶性層状化合物PLS-1及びCDS-1ゼオライトの製造

実施例1のPLS-1の合成において、原料に対してFeがモル比で1%以下になるように $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業) 0.033gを添加し、それ以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1と同じ粉末XRDパターンを示す生成物が得られた。この生成物のICP分析から、0.36 (wt/wt%) のFeが検出された。次に、このFe含有PLS-1を用いて、実施例1と同様に、500°C、 5×10^{-6} torrの真空加熱による脱水重縮合を行った。本実施例においても、粉末XRD、NMR測定から、CDS-1と同じ構造と見なされる生成物が得られた。

実施例 25

[0101] 金属含有の結晶性層状化合物PLS-1及びCDS-1ゼオライトの製造

実施例1のPLS-1の合成において、原料に対してLiがモル比で1%以下になるように LiNO_3 (メルクジャパン) 0.008gを添加し、それ以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1と同じ粉末XRDパターンを示す生成物が得られた。この生成物のICP分析から、0.032 (wt/wt%) のLiが検出された。次に、このLi含有PLS-1を用いて、実施例1と同様に、500°C、 5×10^{-6} torrの真空加熱による脱水重縮合を行った。本実施例においても、粉末XRD、NMR測定から、CDS-1と同じ構造と見なされる生成物が得られた。

実施例 26

[0102] 金属含有の結晶性層状化合物PLS-1及びCDS-1ゼオライトの製造

実施例1のPLS-1の合成において、原料に対してRbがモル比で1%以下になるように RbCl (メルクジャパン) 0.014gを添加し、それ以外は同一条件で行った。本実施例においても、PLS-1と同じ粉末XRDパターンを示す生成物が得られた。この生成物のICP分析から、0.18 (wt/wt%) のRbが検出された。次に、このRb含有PLS-1を用いて、実施例1と同様に、500°C、 5×10^{-6} torrの真空加熱による脱水重縮合を行った。本実施例においても、粉末XRD、NMR測定から、CDS-1と同じ構造と見なされる生成物が得られた。

[0103] 次に、本発明の第2の態様の実施例を示す。

実施例 27

[0104] (1)PLS種結晶の合成方法

SiO₂ (商品名:CABOT Co. 製Cab-O-Sil M5) を2.00g取り、26%濃度のTMAOH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド:東京化成(株)製、試薬特級)25.4g、0.5規定のKOH10.0g、H₂O 68.6g、(1,4-dioxane:東京化成(株)製、試薬特級)100.0g、に加えた、1時間程良く攪拌し、テフロン(登録商標)内筒を有するオートクレーブ(内容積300ml、ナックオートクレーブ社製)に移し、150℃で10日間加熱処理した。オートクレーブから取り出した後、エタノール及び水で洗浄を行い、70℃の温度下で12時間乾燥させ粉末状の生成物を得た。生成物の収率はSiO₂に対して、ほぼ100%であった。また、本生成物が層状化合物PLSであることを²⁹Si-MAS NMR及び、SEM及びXRD測定により確認した。この生成物のXRDパターンから、表17に示されるPLS特有の格子面間隔d(Å)が得られた。

表17

d(Å)
10.46±0.1
8.38±0.1
7.34±0.1
7.00±0.1
6.51±0.1
6.45±0.1
5.86±0.5
5.82±0.5
5.66±0.5
5.23±0.5
5.07±0.5
4.90±0.5
4.75±0.5

4. 57±0. 5

4. 40±0. 5

4. 35±0. 5

4. 26±0. 5

4. 19±0. 5

4. 00±0. 5

[0105] (2) PLS膜の合成方法

このPLS粉末を、ムライトチューブ(商品名:PM、6mmφ、80mm長、平均細孔径=1.8μm、ニッカトー(株)製)表面に擦り込むことにより塗布した(Rubbing法)。このムライトチューブの上及び下端部をテフロン(登録商標)テープで封止した後、テフロン(登録商標)製の治具(7mmφの貫通穴があいている厚さ20mm、直径38mmの台座)に垂直に固定した。次に、台座に固定したムライトチューブを直径40mm、内容積250mLのSUS製オートクレーブ(真壁技研(株)製)の底面に設置した。次いで、前述のPLS種結晶の合成で用いたPLS合成の原料溶液に、PLS結晶を0.5g加えて良く攪拌した。このPLS結晶入りの原料溶液を200mLのみオートクレーブに移し、ムライトチューブが完全に浸るようにした。次に、このオートクレーブを160℃に予備加熱した送風オーブン(ヤマト科学(株)製、DK300)中に静置し、72時間水熱処理した。その後、オートクレーブを取り出し、台座に固定したムライトチューブを取り出して、十分水洗した。なお、台座には自立膜が生成していた。水洗したムライトチューブを70℃で24時間乾燥することで、PLS膜とした。

[0106] (3) PLS膜からCDS-1膜への転換

このPLS膜を焼成炉(ヤマト科学(株)製、FO300、強制排気装置付き)に移し、室温～450℃まで1℃毎分の焼成速度で昇温し、450℃で10時間焼成することにより、CDS-1膜に転換した。次に、得られたCDS-1膜の結晶化度を評価するため、X線回折測定を行ったところ、表18又は表19に示したd値の回折ピーク及び支持体であるムライトチューブの回折ピークが得られた。また、オートクレーブ中に共存した粉末のX線回折測定を行ったところ、表18に示したd値の回折ピークのみであった。更に、膜厚の測定を電子顕微鏡で観察したところ、約8μmの膜厚であることがわかつ

た。

表18

d(Å)	相対強度(ピーク)
9.17±0.05	100
6.86±0.05	35
6.11±0.05	5
5.50±0.05	4
4.84±0.05	1
4.70±0.05	1
4.58±0.05	3
4.44±0.05	7
4.35±0.05	7
4.09±0.05	6
3.88±0.05	8
3.81±0.05	9
3.68±0.05	3
3.43±0.05	16
3.41±0.05	18
3.31±0.05	8
3.24±0.05	9
3.07±0.05	1

表19

d(Å)	相対強度(ピーク)
9.25±0.05	100
8.85±0.05	7
7.67±0.05	4

6.85±0.05	65
6.14±0.05	7
4.74±0.05	6
4.65±0.05	7
4.49±0.05	13
4.40±0.05	5
4.10±0.05	5
3.90±0.05	7
3.84±0.05	8
3.71±0.05	5
3.44±0.05	30
3.34±0.05	14
3.26±0.05	9
3.08±0.05	4
2.99±0.05	3
2.89±0.05	2
2.75±0.05	1
2.37±0.05	2
1.97±0.05	2
1.86±0.05	2

実施例 28

- [0107] 実施例27で、PLS膜の水熱合成処理条件を150℃で24時間とした以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、CDS-1及び支持体であるムライトチューブのピーク以外に、 $20 \sim 20^\circ$ (CuK α)の領域にかけてブロードなハローピークが観察された。また、膜厚は1 μ m以下であり、電子顕微鏡観察では、場所によっては、CDS-1結晶が観察されない部分もあった。

実施例 29

- [0108] 実施例27で、PLS膜の水熱合成処理条件を150℃で72時間とした以外は、同一

条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、CDS-1及び支持体であるムライトチューブのピーク以外に、 $20\sim 30^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$)の領域にかけてブロードなハローピークが観察された。また、膜厚は $1\mu\text{m}$ 以下であり、電子顕微鏡観察では、場所によっては、CDS-1結晶が観察されない部分もあった。

実施例 30

- [0109] 実施例1で、ムライトチューブへのPLS種結晶の塗布法を吸い込ませる方法(Suction)とし、PLS膜の水熱合成処理条件を 150°C で24時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。なお、PLS種結晶のムライトチューブ表面への吸い込ませ方は、0.5gのPLS結晶を100gのイオン交換水に加え、超音波洗浄器(アズワン製、US-4型、出力500W)で10分間処理した後、片方の開口部をテフロン(登録商標)テープにて封止したムライトチューブを浸し、反対側を真空ポンプに連結させてPLS結晶の水溶液を吸引することで、PLS結晶を塗布した。その後、ムライトチューブを 70°C で24時間乾燥した後、PLS膜の水熱合成処理を行った。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるムライトチューブのピークのみが観察された。また、電子顕微鏡観察では、ほとんどCDS-1結晶が観察されなかった。

実施例 31

- [0110] 実施例30で、PLS膜の水熱合成処理条件を 150°C で72時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるムライトチューブのピーク及び $20\sim 30^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$)の領域にかけてブロードなハローピークが観察された。また、電子顕微鏡観察では、CDS-1結晶が観察されなかった部分もあった。

実施例 32

- [0111] 実施例30で、PLS膜の水熱合成処理条件を 160°C で72時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるムライトチューブのピーク及び $20\sim 30^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$)の領域にかけてブロードなハローピークが観察された。また、電子顕微鏡観察では、CDS-1結晶が観察されなかった部分もあった。

実施例 33

- [0112] 実施例27で、多孔質支持体をアルミナチューブ(平均細孔径=0.2 μ m、日本碍子社製)とし、PLS膜の水熱合成処理条件を150℃で72時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるアルミナチューブのピークのみが観察された。また、電子顕微鏡観察では、ほとんどCDS-1結晶が観察されなかった。

実施例 34

- [0113] 実施例33で、PLS膜の水熱合成処理条件を160℃で240時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるアルミナチューブのピークのみが観察された。また、電子顕微鏡観察では、ほとんどCDS-1結晶が観察されなかった。

実施例 35

- [0114] 実施例33で、アルミナチューブへの種付け法が、Suctionとした以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるアルミナチューブのピークのみが観察された。また、電子顕微鏡観察では、ほとんどCDS-1結晶が観察されなかった。

[0115] (比較例1)

実施例27で、PLS膜の水熱合成処理条件を130℃で72時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるムライトチューブのピークのみが観察された。また、電子顕微鏡観察では、CDS-1結晶がほとんど観察されなかった。

[0116] (比較例2)

実施例27で、PLS膜の水熱合成処理条件を180℃で72時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるムライトチューブのピークのみが観察された。また、電子顕微鏡観察では、CDS-1結晶がほとんど観察されなかった。

[0117] (比較例3)

実施例27で、ムライトチューブへの種付け法をSuctionとし、PLS膜の水熱合成処

理条件を130℃で72時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるムライトチューブのピークのみが観察された。また、電子顕微鏡観察では、CDS-1結晶がほとんど観察されなかった。

[0118] (比較例4)

実施例27で、ムライトチューブへの種付け法をSuctionとし、PLS膜の水熱合成処理条件を180℃で72時間とする以外は、同一条件、同一操作でCDS-1膜を合成した。得られた膜のX線回折ピークは、支持体であるムライトチューブのピークのみが観察された。また、電子顕微鏡観察では、CDS-1結晶がほとんど観察されなかった。

[0119] 実施例27～35及び比較例1～4について、PLS膜の合成条件をまとめて表20に示す。また、実施例27で合成したPLS膜及び焼成後CDS-1膜の電子顕微鏡写真を図2に示す。

[0120] [表20]

	支持体	種付け方法	水熱合成条件 (温度/時間)	膜厚 (μm)
実施例 1	P M	Rubbing	1 6 0 / 7 2	8
実施例 2	P M	Rubbing	1 5 0 / 2 4	～ 1
実施例 3	P M	Rubbing	1 5 0 / 7 2	～ 1
実施例 4	P M	Suction	1 5 0 / 2 4	～ 1
実施例 5	P M	Suction	1 5 0 / 7 2	～ 1
実施例 6	P M	Rubbing	1 6 0 / 7 2	～ 1
実施例 7	N G K	Rubbing	1 5 0 / 7 2	～ 1
実施例 8	N G K	Rubbing	1 6 0 / 2 4 0	～ 1
実施例 9	N G K	Suction	1 6 0 / 2 4 0	～ 1
比較例 1	P M	Rubbing	1 3 0 / 7 2	生成せず
比較例 2	P M	Rubbing	1 8 0 / 7 2	生成せず
比較例 3	P M	Suction	1 3 0 / 7 2	生成せず
比較例 4	P M	Suction	1 8 0 / 7 2	生成せず

PM: ニッカトームライトチューブ

NGK: 日本碍子アルミナチューブ

Rubbing: 擦り込み法

Suction: 吸引法

[0121] (ガス透過試験)

実施例27～35で作製したPLS膜の評価をするために、窒素ガスによる透過試験を行った。得られたPLS膜の両端をバリアン社製のトルシールを用いて、1/4インチSUS管に接続し、内径15mmのSUS製の測定管に固定した。供給側の圧力は、0.2MPa、透過側を大気解放とし、PLS膜の外側から内側への窒素ガスの透過量を室温にて測定した。

[0122] (実施例36～44)

実施例39～35において得られたPLS膜について、窒素ガス透過量をまとめて表21に示す。PLS種晶をRubbing法により塗布し、160℃で72時間の水熱処理をすることで、窒素ガスが透過しない緻密な膜が合成できることがわかった。なお、種付けの方法が吸い込み法の場合及び平均細孔径が0.2 μ mのアルミナチューブの場合は、二次成長に必要とされる十分な種晶量が塗布されなかったため、及び支持体との密着性が悪いため(PLS種晶は2 μ m弱の薄片状結晶である)と考えられる。

[0123] [表21]

得られた P L S 膜		窒素ガス透過量 (mol/m ² ・sec・Pa)
実施例 1 0	実施例 1	検出限界以下
実施例 1 1	実施例 2	4.47 X 10 ⁻⁶
実施例 1 2	実施例 3	1.34 X 10 ⁻⁶
実施例 1 3	実施例 4	1.28 X 10 ⁻⁵
実施例 1 4	実施例 5	1.54 X 10 ⁻⁵
実施例 1 5	実施例 6	1.51 X 10 ⁻⁵
実施例 1 6	実施例 7	1.60 X 10 ⁻⁵
実施例 1 7	実施例 8	1.60 X 10 ⁻⁵
実施例 1 8	実施例 9	1.60 X 10 ⁻⁵

[0124] (実施例45)

(浸透気化法によるエタノール/水の分離)

実施例27で得られたCDS-1膜を用いて、浸透気化法によるエタノール/水の分離を行った。CDS-1膜の片端をのトルシール(バリアン社製)を用いて封止し、反対側を同様にトルシールで1/4インチSUS管に接続した。次いで、SUS管を真空ポンプに接続した。この時のCDS-1膜の有効面積は、7.15cm²であった。供給液は2vol%のエタノール水溶液とし、供給液を40℃に加温した。透過側は液体窒素のトラップを設けて、透過液を収集した。供給液及び透過液のエタノールと水の組成

比はポラパックQのカラム付属のガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、エタノールに対する水の分離係数は23、透過流速は $0.23\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ となった。

[0125] (実施例46)

実施例45において、同様の操作・実験を24時間継続した後、透過液を収集した。その結果、エタノールに対する水の分離係数は32、透過流速は $0.27\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ となった。実施例45に比べて、水選択透過性能(親水性)が若干増加した。水選択透過膜(親水性膜)となった理由は、PLSからの縮合の際に、膜内に、TMA(テトラメチルアンモニウム)及びSi-OH基が残存しているものと考えられる。実施例1のCDS-1膜は、焼成温度が 450°C で10時間であるが、焼成条件、温度・時間を変えることにより、残存TMA及びSi-OH基の量を制御することが可能であると考えられ、親水性膜からシリカライトのような疎水性膜まで広範囲に特性が異なる膜を合成できる可能性がある。

[0126] (実施例47)

実施例45と同様に、CDS-1膜を用いて、浸透気化法によるエタノール/水の分離を行った。CDS-1膜の焼成条件を 600°C -10時間とした。すなわち、TMA及びSi-OH基を完全に除去した。この時のCDS-1膜の有効面積は、 6.59cm^2 であった。供給量は5vol%のエタノール水溶液とし、供給液を 40°C に加熱した。透過側は、液体窒素のトラップを設けて、透過液を収集した。供給液及び透過液のエタノールと水の組成比は、ポラパックQのカラム付属のガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、エタノールに対する水の分離係数は0.0188、透過流速は $0.53\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ となった。即ち、焼成条件を変えることで、親水性膜から疎水性膜を合成できた。

[0127] (実施例48)

前述のPLS種結晶の合成方法により得られたPLSを内径25mmのガラス管に入れ、真空ラインに接続し、 $5\times 10^{-6}\text{torr}$ の真空下で、室温から 500°C まで4時間かけて昇温、4時間保持、1時間かけて室温まで冷却の3行程からなる熱処理を行い、灰色の粉末であるCDS-1ゼオライトを得た。このCDS-1粉末を種晶としてPMムライトチューブにRubbingした。その後、実施例27と同様の水熱処理を行った。ただし、水

熱処理する溶液は、1規定-KOH水溶液2gと26%濃度のTMAOH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド:東京化成(株)製、試薬特級)2gをイオン交換水150mLに加えた水溶液を用いた。また、水熱処理温度は、150°C-24時間とした。水熱処理後、ムライトチューブを十分水洗し、70°Cで24時間乾燥後、室温~450°Cまで1°C毎分の焼成速度で昇温し、450°Cで10時間焼成した。この膜の電子顕微鏡観察による膜厚は、約3 μ mであった。

[0128] (実施例49)

実施例48において、水熱処理温度を150°C-48時間とした以外は、同様の操作を行った。この膜の膜厚は約5 μ mであった。

[0129] 次に、本発明の第3の態様の実施例を示す。

[0130] 製造例1

(1)層状化合物PLS-1



(商品名:Cab-O-Sil M5、CABOT Co. 製)を10.0g取り、15%濃度のTMAOH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)22.0g、0.5規定のKOHを5.0g、H₂Oを25.0g、1,4-dioxaneを50.0gに加えて、1時間程良く攪拌し、テフロン(登録商標)内筒を有するSUS316製内容積300mlのオートクレーブに移し、150°Cで10日間加熱処理した。オートクレーブから取り出した後、アセトン及び水で洗浄を行い、70°Cの温度下で12時間乾燥させ粉末状の生成物を得た。

[0131] また、この生成物が層状化合物PLS-1であることを、²⁹Si-MAS NMR及び、SEM及びXRD測定により確認した。この生成物の粉末X線回折パターンから、表22に示されるPLS-1に特有の格子面間隔d(Å)が得られた。

表22

d(Å)

10.46±0.1

8.38±0.1

7.34±0.1

7.00±0.1

6. 51 ± 0.1
6. 45 ± 0.1
5. 86 ± 0.05
5. 82 ± 0.05
5. 66 ± 0.05
5. 23 ± 0.05
5. 07 ± 0.05
4. 90 ± 0.05
4. 75 ± 0.05
4. 57 ± 0.05
4. 40 ± 0.05
4. 35 ± 0.05
4. 26 ± 0.05
4. 19 ± 0.05
4. 00 ± 0.05

[0132] (2) CDS-1ゼオライトの製造

このPLS-1を内径25mmのガラス管に入れ、真空ラインに接続し、 5×10^{-6} torrの真空下で、室温から500°Cまで4時間かけて昇温、4時間保持、及び1時間かけて室温まで冷却、の3行程からなる熱処理を行い、灰色の粉末であるCDS-1ゼオライトを生成物として得た。1辺1~2 μm 、厚さ0.5 μm の薄い鱗片状の結晶形態であり、層状構造であるPLS-1と幾何学的に相似な構造変化によって、CDS-1ゼオライトが生成されていることがわかった。

[0133] 製造例2

CDS-1ゼオライトの製造

製造例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を575°Cとして加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においても、CDS-1が生成物として得られた。

[0134] 製造例3

CDS-1ゼオライトの製造

製造例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を650℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においても、CDS-1が生成物として得られた。

[0135] 製造例4

CDS-1ゼオライトの製造

製造例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を725℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においても、CDS-1が生成物として得られた。

[0136] 製造例5

CDS-1ゼオライトの製造

製造例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を800℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においても、CDS-1が生成物として得られた。

[0137] 製造例6

CDS-1ゼオライトの製造

製造例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を425℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例においては、粉末XRDパターンにおいてCDS-1と特徴づけられるピークが観測されたが、それ以外の回折ピークも若干観測され、生成物は、構造変化における中間体であると考えられる。

[0138] 製造例7

CDS-1ゼオライトの製造

製造例1において、熱処理設定温度を200℃、300℃、及び350℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本製造例では、元の層状化合物PLS-1に特徴づけられる粉末XRDパターンが観察され、CDS-1が合成されなかった。これらのことから、熱処理温度が約400℃を境界にPLS-1からCDS-1へ構造変化していることがわかる。

[0139] 以下に、CDS-1のベックマン転位によるε-カプロラクタム合成の有効性について

て実施例をあげて詳細に説明する。

[0140] 触媒試験

シクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを得る気相ベックマン転位反応を内径8mmの固定層反応器内にて実施した。触媒が粉末の場合は、石英ウールと混ぜ併せて用いた。粒状のものは、一旦、圧縮成型した後、粉碎して10～20メッシュに調製した。触媒量は0.5gとした。大凡の触媒層の長さは約30mmである。5%シクロヘキサノンオキシム濃度の溶液を気化し、キャリアーガス(窒素)と共に反応器に供給した。主反応条件は、常圧、300～400℃でシクロヘキサノンオキシムの空間速度WHSV=0.025h⁻¹～25h⁻¹とした。反応生成物の収集はドライアイスメタノールで冷却した。得られた反応生成物は、内部標準としてウンデカン酸メチルを使用したガスクロマトグラフィー(J&W Scientific DB-1701 Length 30m, ϕ 0.25mm)にて分析した。生成物の確認は、GCMS(Varian Inova500)を用いて行った。固体酸点の測定は、アンモニアTPD(日本ベル TPD-1AT (TCD Dec.)法)によった。

[0141] シクロヘキサノンオキシムの転化率及び ϵ -カプロラクタムの選択率は、次式から求めた。転化率(%) = 「(X-Y)/X」×100、選択率(%) = 「Z/(X-Y)」×100。ただし、X、Y及びZは以下の通りである。

X=原料シクロヘキサノンオキシムのモル数

Y=未反応シクロヘキサノンオキシムのモル数

Z=生成物中の ϵ -カプロラクタムのモル数

[0142] (実施例50)

CDS-1(H交換型)の0.5gを触媒とし、反応温度355℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スイープガスとして、窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は75%であり、 ϵ -カプロラクタムの選択率は75%強であった。

[0143] (実施例51)

CDS-1(H交換型)の0.5gを触媒とし、反応温度364℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スイープガスとして

窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は99%であり、 ϵ -カプロラクタムの選択率は76%強であった。

[0144] (実施例52)

CDS-1 (H交換型) の粒状整形体 (10メッシュ) 0.5g を触媒とし、反応温度364℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は100%であり、 ϵ -カプロラクタムの選択率は54.8%強であった。

[0145] (実施例53)

CDS-1 (陽イオン型) の粒状整形体 (10メッシュ) 0.5g を触媒とし、反応温度364℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は45.6%であり、 ϵ -カプロラクタムの選択率は49%強であった。

[0146] (実施例54)

CDS-1 (陽イオン型) 粉末0.5g を触媒とし、反応温度355℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は40%であり、 ϵ -カプロラクタムの選択率は80%強であった。

[0147] (実施例55)

原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液の注入量を3倍の0.075ml/minで供給した以外は、実施例1と同様の反応、すなわち、CDS-1 (H交換型) の0.5g を触媒とし、反応温度355℃、スweepガスガスとして窒素を10ml/min流し反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は87.7%であり、 ϵ -カプロラクタムの選択率は63.8%強であった。

[0148] (実施例56)

反応温度370℃とした以外は実施例6と同様の反応、すなわち、CDS-1 (H交換型) の0.5g を触媒とし、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液の注

入量を3倍の0.075ml/minで供給、スweepガスガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシム転化率は98%であり、ε-カプロラクタムの選択率は37.8%強であった。

[0149] (実施例57)

スweepガスガスとして窒素を30ml/min流した以外は、CDS-1(H交換型)の0.5gを触媒とし、反応温度355℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は45%であり、ε-カプロラクタムの選択率は40%強であった。

[0150] 比較例

市販のMFI(シリカ:アルミナ比=700以上)の0.5gを触媒とし、反応温度350℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スweepガスガスとして窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は40%であり、ε-カプロラクタムの選択率は50%強であった。

産業上の利用可能性

[0151] 以上詳述したように、本発明は、新規ゼオライトに係るものであり、本発明により、新しい結晶構造を有し、低コストで、シリカ含有量が高く、マイクロ孔を有するゼオライトが提供できる。このゼオライトは、金属担持用固体、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤材料及び化学反応場などへ適用させることができる。新しい結晶構造を有するCDS-1ゼオライトを、簡便な操作で容易に、低コストで、しかも効率的に形成することができる。本発明の方法は、前駆体の骨格構造を、そのまま脱水重縮合させ、より高次元の構造体を得る方法であり、従来、非常に困難であった新規ゼオライトの、原子レベルでの構造設計について、新しい指針を与えるものである。脱水重縮合の程度により、得られるゼオライトは、物理的、化学的性質が異なる可能性を有しており、本発明の方法は、ゼオライト合成の新しい調製方法としての概念を提供できる。比較的低温でゼオライトへの転換が可能であるため、高温では分解するような金属酸化物を導入できる可能性を有しており、新規な骨格置換型ゼオライトの製造が可能になる。本発明は、新たな構造と機能を有する

ゼオライトを、簡便な方法により、安価に供給することを可能にするものであり、ゼオライト利用分野において、新技術・新産業の創出を可能とするものである。

[0152] また、本発明により、例えば、種晶となるPLSを用いて水熱合成し、得られたPLS膜内のSi-OH基を縮合させることにより、簡便な工程によりCDS-1膜に転換することができる。本発明は、工業的な液体及びガス分離プロセス等に採用され得るゼオライト膜を簡便に、かつ、短期間で製造することが可能であるばかりでなく、得られたゼオライト膜は、例えば、石油化学工業において、分離と触媒作用を持ち合わせたメンブレンリアクター等として好適に使用し得るものである。

[0153] 更に、本発明により、新規なシリカ系ゼオライト触媒を用いて、シクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを高効率で製造することが可能な新規ベックマン転位反応を提供することができる。本発明で用いるCDS-1は、分子サイズが小さく廉価なテトラメチルアンモニウムハイドロキシレートを経晶調整剤に持ち得るため、回収、及び再利用が可能であり、このCDS-1を用いることにより、従来法に比べて、低コストの合成プロセスを構築できる。このCDS-1は、原料がシリカ源のみであり、通常のアルミナ含有ゼオライトとは異なるものであり、アルミナ・シリカの結合に由来する酸性的な性質は持っておらず、したがって、本発明により、従来の固体酸性質を利用する反応とは異なる反応方法が提供される。従来法では、触媒として発煙硫酸が主に使用されているため、アンモニアにより中和する際、大量の硫酸が併産することが知られているが、本発明は、このような不要な副生成物を生じることのないクリーンな反応プロセスを提供できる。本発明により、経済的、かつ低環境負荷の合成プロセスを利用した ϵ -カプロラクタムの生産システムを確立することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0154] [図1]本発明の一般式で表されるCDS-1ゼオライトの骨格構造を任意の3方位から示す図である。白色の球が、Si原子を表し灰色の球がO原子を表す。

[図2]本発明の一般式で表されるCDS-1ゼオライト、及び前駆体である結晶性層状珪酸塩PLS-1の結晶構造の類似性を示す図である。白色の球が、Siを表し灰色の球がOを表す。

[図3]本発明の一般式で表されるCDS-1ゼオライト、及び前駆体である結晶性層状

珪酸塩PLS-1の結晶構造の類似性を示す図1以外の2つの方位から見た図である。

[図4]実施例で得られたCDS-1ゼオライトの ^{29}Si -MAS NMR結果を示すスペクトル図である。

[図5]実施例で得られた結晶性層状化合物PLS-1の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

[図6]本発明の一般式で表される結晶性層状化合物PLS-1のTG-DTA測定グラフである。左が重量変化を表し、右が比熱を示す。

[図7]実施例で得られた結晶性層状化合物PLS-1及びCDS-1ゼオライトの窒素ガス脱・吸着等温線を示す図である。上が脱着等温線、下が吸着等温線。

[図8]実施例で得られたCDS-1ゼオライトのアルゴンガス脱・吸着等温線を示す図(上)及びNLDFT解析から得られた細孔径分布(下)を示す図である。上が脱着等温線、下が吸着等温線。

[図9]実施例で得られたCDS-1ゼオライトの骨格構造から計算される細孔径を示す図である。

[図10]実施例で得られたCDS-1ゼオライトの粉末XRDデータを用いリートベルト解析した結果を示す図である。(+)は観測値、実線は計算値、縦棒はブラッグ反射の位置を、最下線は観測値と計算値との差を表す。

[図11]実施例で得られたCDS-1ゼオライトの走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

[図12]真空加熱処理における設定温度ごとの粉末XRDパターンを示した図である。

[図13]実施例で示した、毎分 1°C で 400°C まで昇温し、5時間焼成を行い得られたCDS-1ゼオライトの粉末X線結晶構造解析のチャートである。

[図14]毎分 1°C でそれぞれの温度まで昇温し、各々の温度で5時間焼成して得られたCDS-1ゼオライトの粉末X線結晶構造解析のチャートである。比較のために一番下には前駆体の層状結晶性化合物PLS-1のXRDチャートを記してある。

[図15] 400°C までそれぞれの昇温温度で昇温し、5時間焼成して得られたCDS-1ゼオライトの粉末X線結晶構造解析のチャートである。

[図16]毎分1℃で400℃まで昇温し、それぞれの時間で焼成して得られたCDS-1ゼオライトの粉末X線結晶構造解析のチャートである。

[図17]PLS膜及び焼成後CDS-1膜の電子顕微鏡写真である。

[図18]PLSの粉末X線結晶構造解析のチャートを示す。

請求の範囲

- [1] 化学組成が $[(\text{Si}_{18-x}\text{O}_{38}) \cdot \text{M}_y \cdot (\text{TMA})_z \cdot (\text{H}_2\text{O})_w]$
 (式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.2$ 、yは $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、zは $6 \leq z \leq 8$ 、wは $0.02 \leq w \leq 1.5$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子とからなる共有結合性のネットワークを形成し、ナノサイズの1次元微細孔を有する単一層状骨格を基本構造とすること、且つ粉末X線回折パターンにおけるdの格子面間隔が少なくとも下記表1に記載されたものであることを特徴とする結晶性層状化合物。

表1

d(Å)	相対強度
10.47±0.2	vs
8.38±0.15	w
7.34±0.15	m
7.00±0.1	m
6.51±0.1	m
6.45±0.1	s
5.86±0.05	m
5.82±0.04	m
5.66±0.04	w
5.23±0.04	m
5.07±0.04	w
4.90±0.04	s
4.75±0.04	m
4.57±0.04	w
4.40±0.04	m
4.35±0.04	s
4.26±0.04	s
4.19±0.04	vs

4.00±0.04	m
3.94±0.035	s
3.85±0.035	s
3.83±0.035	vs
3.78±0.035	w
3.67±0.035	m
3.63±0.035	s
3.60±0.035	w
3.55±0.035	m
3.51±0.035	m
3.50±0.035	vs
3.48±0.035	vs
3.38±0.035	m
3.34±0.035	w
3.32±0.035	s

(表中、dは格子面間隔を表わす。また、w＝弱い相対強度、m＝中位相対強度、s＝強い相対強度、vs＝極めて強い相対強度を意味する。)

- [2] 上記層状化合物において、Si-Oネットワーク中のSi原子周りのO原子の局所配位が3配位と4配位から構成される請求項1記載の結晶性層状化合物。
- [3] 上記層状化合物において、その結晶構造の層間空隙にアルカリ金属陽イオン及び有機結晶化調整剤を含む請求項1記載の結晶性層状化合物。
- [4] 上記層状化合物において、層間の有効空隙が3 Å以上となっている請求項1記載の結晶性層状化合物。
- [5] 上記層状化合物において、ケイ素5員環以上の骨格部位から構成される細孔を有する請求項1記載の結晶性層状化合物。
- [6] 結晶性層状化合物を有機結晶化調整剤の存在下で加熱することにより、化学組成 $[(\text{Si}_{18-x}\text{O}_{38}) \cdot \text{M}_y \cdot (\text{TMA})_z \cdot (\text{H}_2\text{O})_w]$ (式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム

陽イオン、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.2$ 、yは $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、zは $6 \leq z \leq 8$ 、wは $0.02 \leq w \leq 1.5$ の範囲を表す。)で表される結晶性層状化合物を合成することを特徴とする結晶性層状化合物の製造方法。

- [7] 請求項1から5のいずれかに記載の結晶性層状化合物を合成する請求項6記載の結晶性層状化合物の製造方法。
- [8] 有機結晶化調整剤が、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及びアミン類から選ばれた少なくとも一種である請求項6又は7記載の結晶性層状化合物の製造方法。
- [9] 化学組成が $[(\text{Si}_{36-x}\text{T}_y\text{O}_{72}) \cdot \text{M}_z]$ (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてAl, Ga, Fe, Ce原子を表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子の共有結合からなる微細孔構造を有することを特徴とするゼオライト。
- [10] 粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d(Å)が少なくとも下記表2及び表3に記載されたものである請求項9記載のゼオライト。

表2

d(Å)	相対強度
9.17±0.05	100
6.86±0.05	35
6.11±0.05	5
5.50±0.05	4
4.84±0.05	1
4.70±0.05	1
4.58±0.05	3
4.44±0.05	7
4.35±0.05	7
4.09±0.05	6
3.88±0.05	8

3.81 ± 0.05	9
3.68 ± 0.05	3
3.43 ± 0.05	25
3.41 ± 0.05	29
3.31 ± 0.05	8
3.24 ± 0.05	9
3.07 ± 0.05	1

表3

d(Å)	相对強度
9.25 ± 0.05	100
8.85 ± 0.05	7
7.67 ± 0.05	4
6.85 ± 0.05	65
6.14 ± 0.05	7
4.74 ± 0.05	6
4.65 ± 0.05	7
4.49 ± 0.05	13
4.40 ± 0.05	5
4.10 ± 0.05	5
3.90 ± 0.05	7
3.84 ± 0.05	8
3.71 ± 0.05	5
3.44 ± 0.05	30
3.34 ± 0.05	14
3.26 ± 0.05	9
3.08 ± 0.05	4
2.99 ± 0.05	3

2.89±0.05	2
2.75±0.05	1
2.37±0.05	2
1.97±0.05	2
1.86±0.05	2

- [11] 結晶の格子定数が $a=18.35\pm0.05\text{\AA}$ 、 $b=13.77\pm0.03$ 、 $c=7.37\pm0.03\text{\AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnma)、格子定数が $a=18.35\pm0.05\text{\AA}$ 、 $b=13.77\pm0.03$ 、 $c=7.37\pm0.03\text{\AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnmm)、格子定数が $a=18.35\pm0.05\text{\AA}$ 、 $b=13.77\pm0.03$ 、 $c=14.74\pm0.03\text{\AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pbcm)、及び格子定数が $a=18.35\pm0.05\text{\AA}$ 、 $b=13.77\pm0.03$ 、 $c=7.37\pm0.03\text{\AA}$ 、 $\beta=90\pm0.3^\circ$ の範囲にある単斜晶型(空間群P2₁/m)で結晶構造が記載可能な請求項9記載のゼオライト。
- [12] 骨格構造内におけるSi原子周りのO原子の局所配位が4配位から構成される請求項9記載のゼオライト。
- [13] Si原子とO原子の結合により構成される骨格構造が規則的な幾何学性を有する請求項9記載のゼオライト。
- [14] ガス吸着による平均細孔径が0.48nm以上の細孔を有する請求項9記載のゼオライト。
- [15] 請求項1記載の結晶性層状化合物を脱水重縮合することにより、化学組成が $[(\text{Si}_{6-x}\text{T}_y\text{O}_{72})\cdot\text{M}_z]$ (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてAl, Ga, Fe, Ce原子を表し、xは $0\leq x\leq 3.0$ 、yは $0\leq y\leq 1.0$ 、zは $0\leq z\leq 3.0$ の範囲を表す。)で表されるゼオライトを合成することを特徴とするゼオライトの製造方法。
- [16] 脱水重縮合させる条件として、 $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-8}$ torrの範囲における真空下にて製造される請求項15記載のゼオライトの製造方法。
- [17] 脱水重縮合させる加熱温度が400～800℃である請求項15記載のゼオライトの製造方法。

- [18] 脱水重縮合させる条件として、大気圧中で製造される請求項15記載のゼオライトの製造方法。
- [19] 脱水重縮合させる加熱温度が300～800℃である請求項15記載のゼオライトの製造方法。
- [20] 加熱昇温温度が毎分0.5～50℃である請求項15記載のゼオライトの製造方法。
- [21] 用いる支燃性ガスが、分子状の酸素分子を含んだガスである請求項15記載のゼオライトの製造方法。
- [22] 請求項9から14のいずれかに記載のゼオライトからなることを特徴とする触媒又は分離・吸着用部材。
- [23] 化学組成が $[(\text{Si}_{36-x}\text{O}_{72})\cdot\text{M}_y]$ (式中、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子との共有結合からなる細孔構造を有し、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位がシリケート構造を持ち、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的結晶構造(原子配列)をもつゼオライト(CDS-1)を支持体上に製膜したことを特徴とするゼオライト膜。
- [24] 上記結晶構造において、
 (1)結晶の格子定数が $a=18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b=13.77 \pm 0.03$ 、 $c=7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnma)、
 (2)結晶の格子定数が $a=18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b=13.77 \pm 0.03$ 、 $c=7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnnm)、
 (3)結晶の格子定数が $a=18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b=13.77 \pm 0.03$ 、 $c=14.74 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pbcm)、及び、
 (4)結晶の格子定数が $a=18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b=13.77 \pm 0.03$ 、 $c=7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90 \pm 0.3^\circ$ の範囲にある単斜晶型(P21/m)、である請求項23記載のゼオライト膜。
- [25] 粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d(Å)が少なくとも表4又は表5に記載されたものである請求項23記載のゼオライト膜。

表4

d(Å)	相対強度(ピーク)
9.17±0.05	100
6.86±0.05	35
6.11±0.05	5
5.50±0.05	4
4.84±0.05	1
4.70±0.05	1
4.58±0.05	3
4.44±0.05	7
4.35±0.05	7
4.09±0.05	6
3.88±0.05	8
3.81±0.05	9
3.68±0.05	3
3.43±0.05	16
3.41±0.05	18
3.31±0.05	8
3.24±0.05	9
3.07±0.05	1

表5

d(Å)	相対強度(ピーク)
9.25±0.05	100
8.85±0.05	7
7.67±0.05	4
6.85±0.05	65
6.14±0.05	7
4.74±0.05	6

4. 65±0. 05	7
4. 49±0. 05	13
4. 40±0. 05	5
4. 10±0. 05	5
3. 90±0. 05	7
3. 84±0. 05	8
3. 71±0. 05	5
3. 44±0. 05	30
3. 34±0. 05	14
3. 26±0. 05	9
3. 08±0. 05	4
2. 99±0. 05	3
2. 89±0. 05	2
2. 75±0. 05	1
2. 37±0. 05	2
1. 97±0. 05	2
1. 86±0. 05	2

[26] 支持体が、無機多孔体、金属あるいは金属酸化物の多孔質基板である請求項23記載のゼオライト膜。

[27] 化学組成が $[(\text{Si}_{18-x}\text{O}_{38}) \cdot \text{M}_y \cdot (\text{TMA})_z \cdot (\text{H}_2\text{O})_w]$ (式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、Mはアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.2$ 、yは $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、zは $6 \leq z \leq 8$ 、wは $0.02 \leq w \leq 1.5$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子とからなる共有結合性のネットワークを形成し、ナノサイズの1次元微細孔を有する単一層状ケイ酸骨格を基本構造として有する結晶性層状ケイ酸塩(以下、PLSと略記する)を種晶として用い、PLS内に存在するSi-OH基を縮合させて、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造(原子配列)をもつCDS-1に転換し、支持体上にゼオライトを製膜することを特徴とするゼオライト膜の製造方法。

[28] PLSを種晶として、PLS膜を形成する請求項27に記載のゼオライト膜の製造方法

- [29] 支持体が、無機多孔体、金属あるいは金属酸化物の多孔質基板である請求項27記載のゼオライト膜の製造方法。
- [30] PLS膜を、300℃～800℃に加熱することにより、PLS内に存在するSi-OH基を縮合させてCDS-1に転換する請求項28記載のゼオライト膜の製造方法。
- [31] PLS膜を、減圧下で加熱する請求項30記載のゼオライト膜の製造方法。
- [32] PLS膜を140℃～170℃の温度での水熱合成により形成する請求項28記載のゼオライト膜の製造方法。
- [33] PLSから合成したCDS-1結晶を、支持体に塗布した後、二次成長させることにより製膜する請求項27記載のCDS-1ゼオライト膜の製造方法。
- [34] シクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造する方法において、結晶性層状ケイ酸塩化合物を脱水重縮合させることによって得られる、化学組成が $[(\text{Si}_{36-x}\text{T}_y \cdot \text{O}_{72}) \cdot \text{M}_z]$ (式中、MはLi, Na, K, Rb等のアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてのAl, Ga, Fe, Ceを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si-Oの共有結合からなる微細孔構造を有し、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造(原子配列)を持つゼオライト(CDS-1)を触媒として用いることを特徴とする ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [35] 大気圧中で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる請求項34記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [36] 加熱温度が300～800℃の条件で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる請求項34記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [37] 加熱昇温温度が毎分0.1～10℃の条件で脱水重縮合させることによって得られるCDS-1を用いる請求項34記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [38] CDS-1の合成工程において、その前駆体の結晶性層状ケイ酸塩化合物を第6族遷移金属酸化物により処理することによって得られるCDS-1を用いる請求項34記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。
- [39] CDS-1が、粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d(Å)が少なくとも下記表6に記載された回折ピークを示すものである、請求項34記載の ϵ -カプロラクタムの

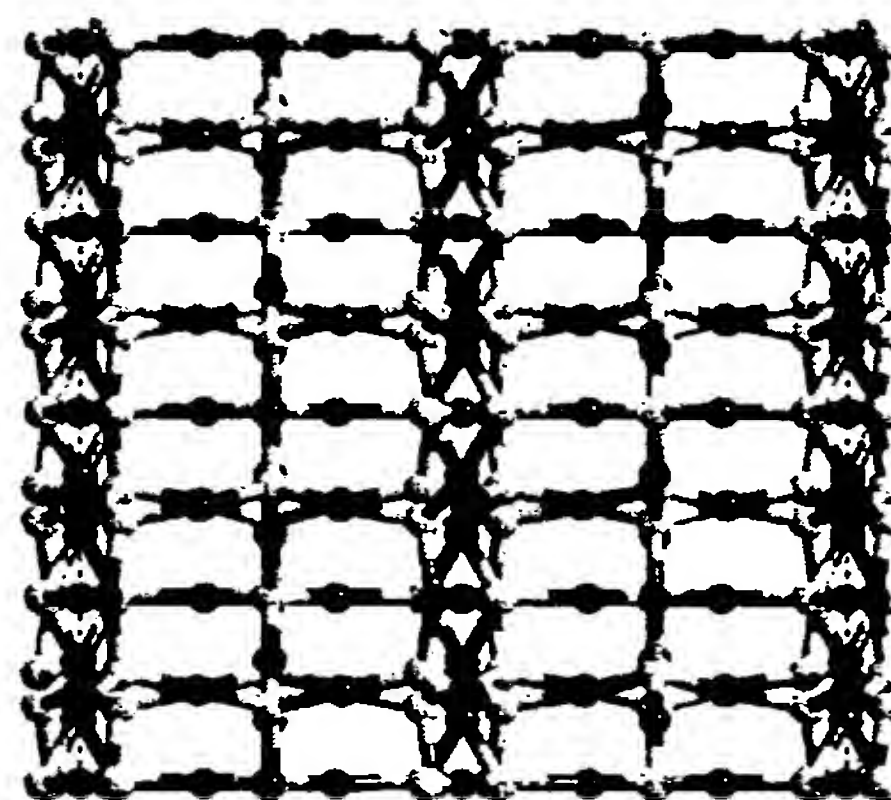
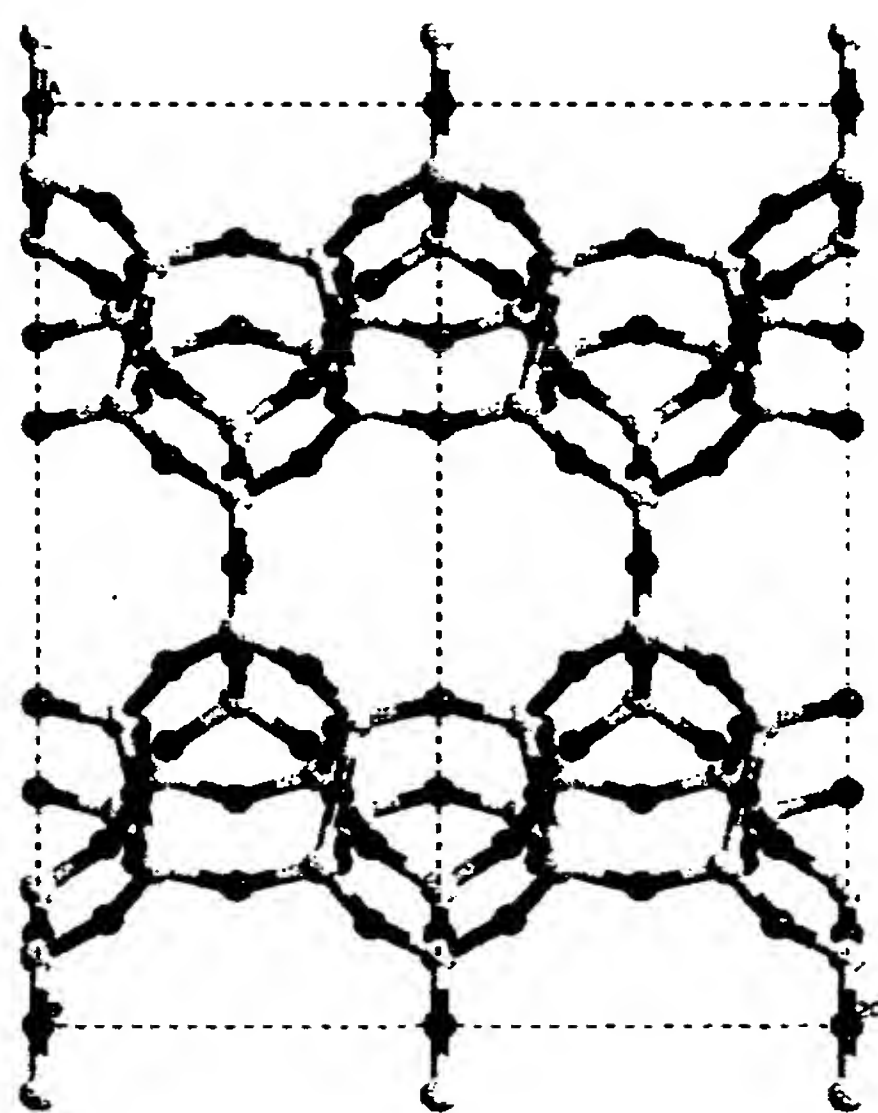
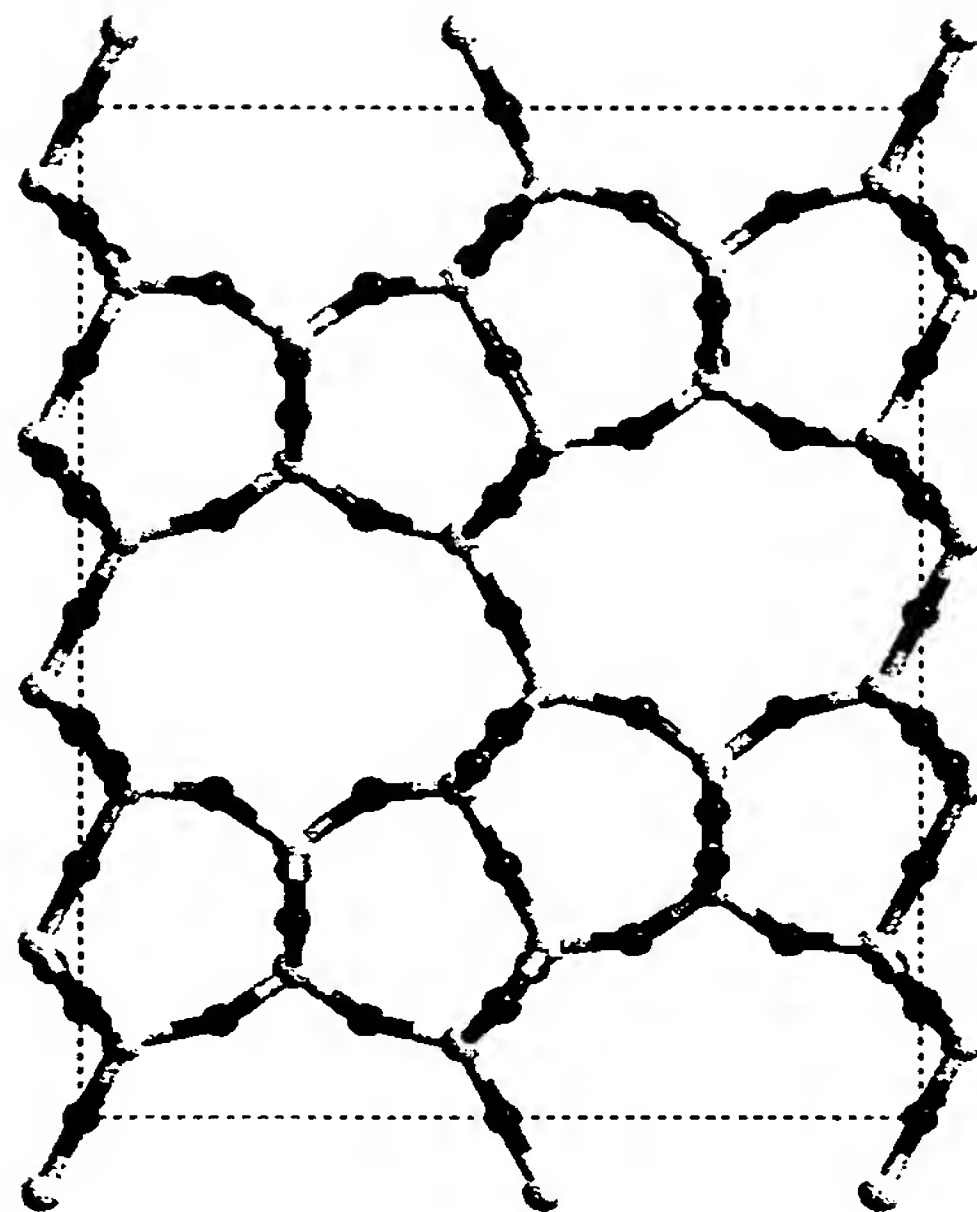
製造方法。

表6

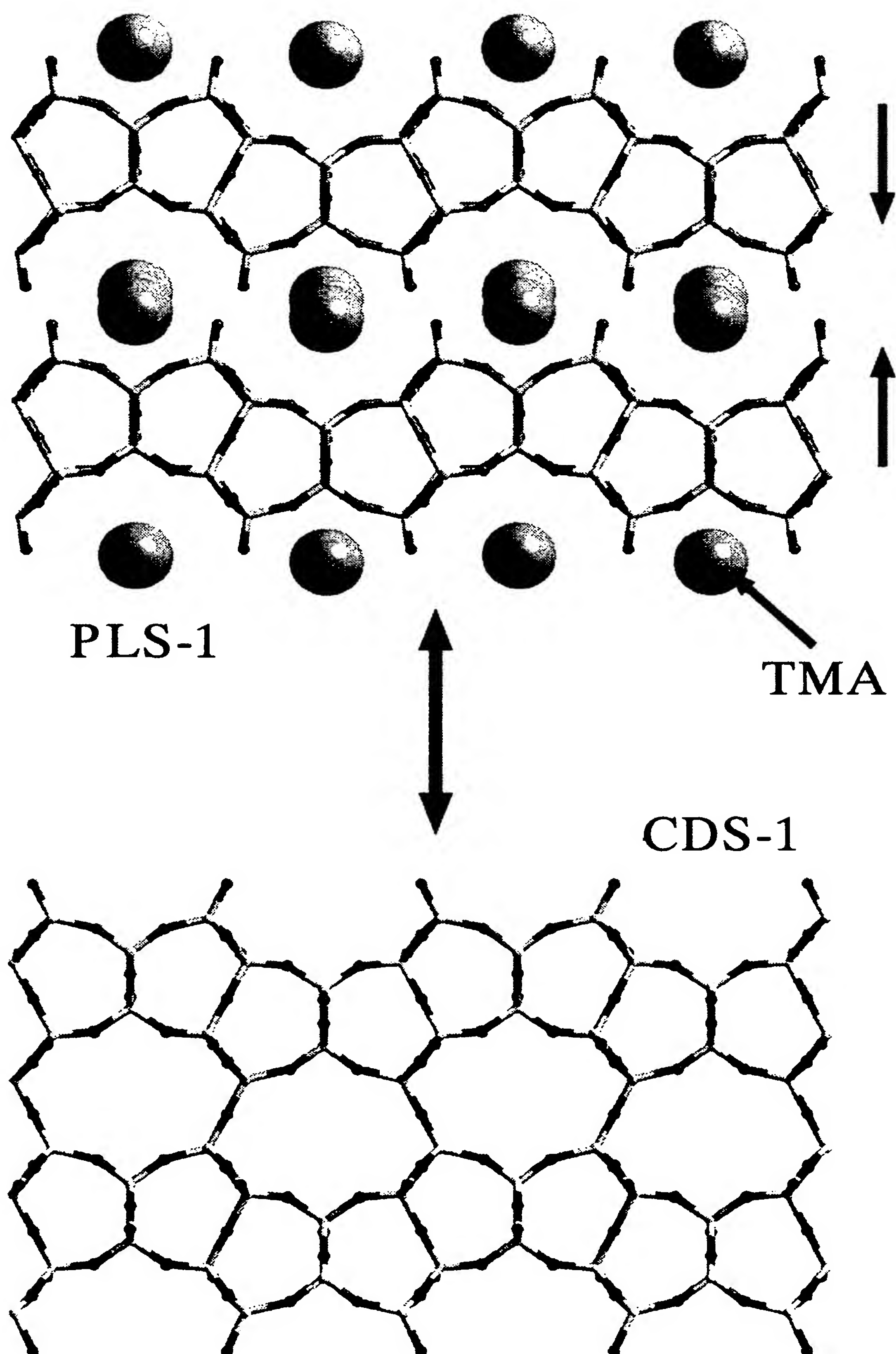
d(Å)	相対強度(ピーク)
9.17±0.05	100
6.86±0.05	35
6.11±0.05	5
5.50±0.05	4
4.58±0.05	3
4.44±0.05	7
4.35±0.05	7
4.09±0.05	6
3.88±0.05	8
3.81±0.05	9
3.68±0.05	3
3.43±0.05	16
3.41±0.05	18
3.31±0.05	8
3.24±0.05	9

- [40] CDS-1が、物理吸着による平均細孔径が0.483nm以上のマイクロ孔を有し、その体積が0.6cc/g以上である請求項34記載のε-カプロラクタムの製造方法。
- [41] ベックマン転位反応に用いるCDS-1が、陽イオン交換体もしくは水素イオン交換体である請求項34記載のε-カプロラクタムの製造方法。
- [42] シクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法における反応温度が、150～500℃である請求項34記載のε-カプロラクタムの製造方法。
- [43] シクロヘキサノンオキシムのWHSVが、0.001h⁻¹から20.0h⁻¹である請求項34記載のε-カプロラクタムの製造方法。

[図1]



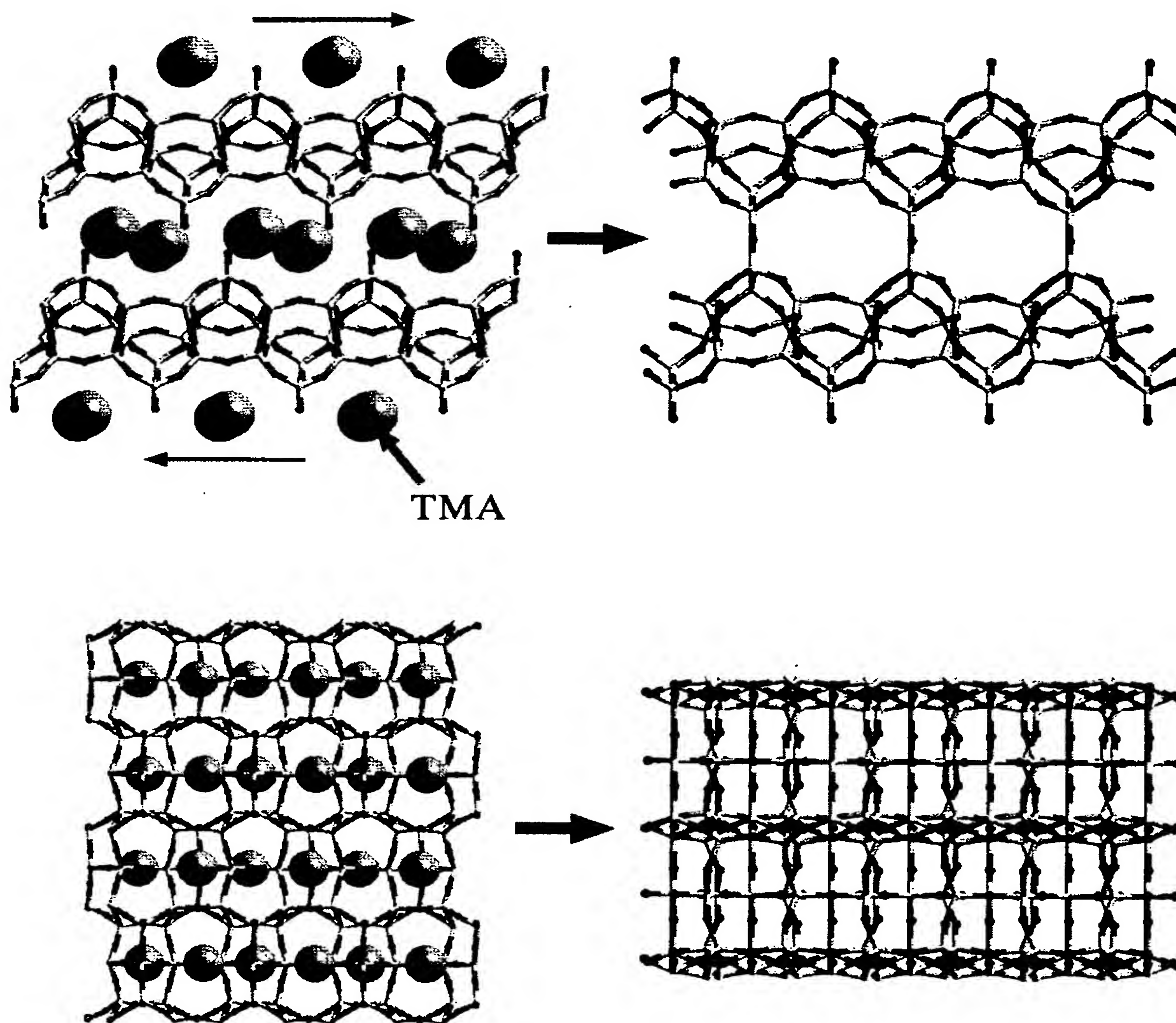
[図2]



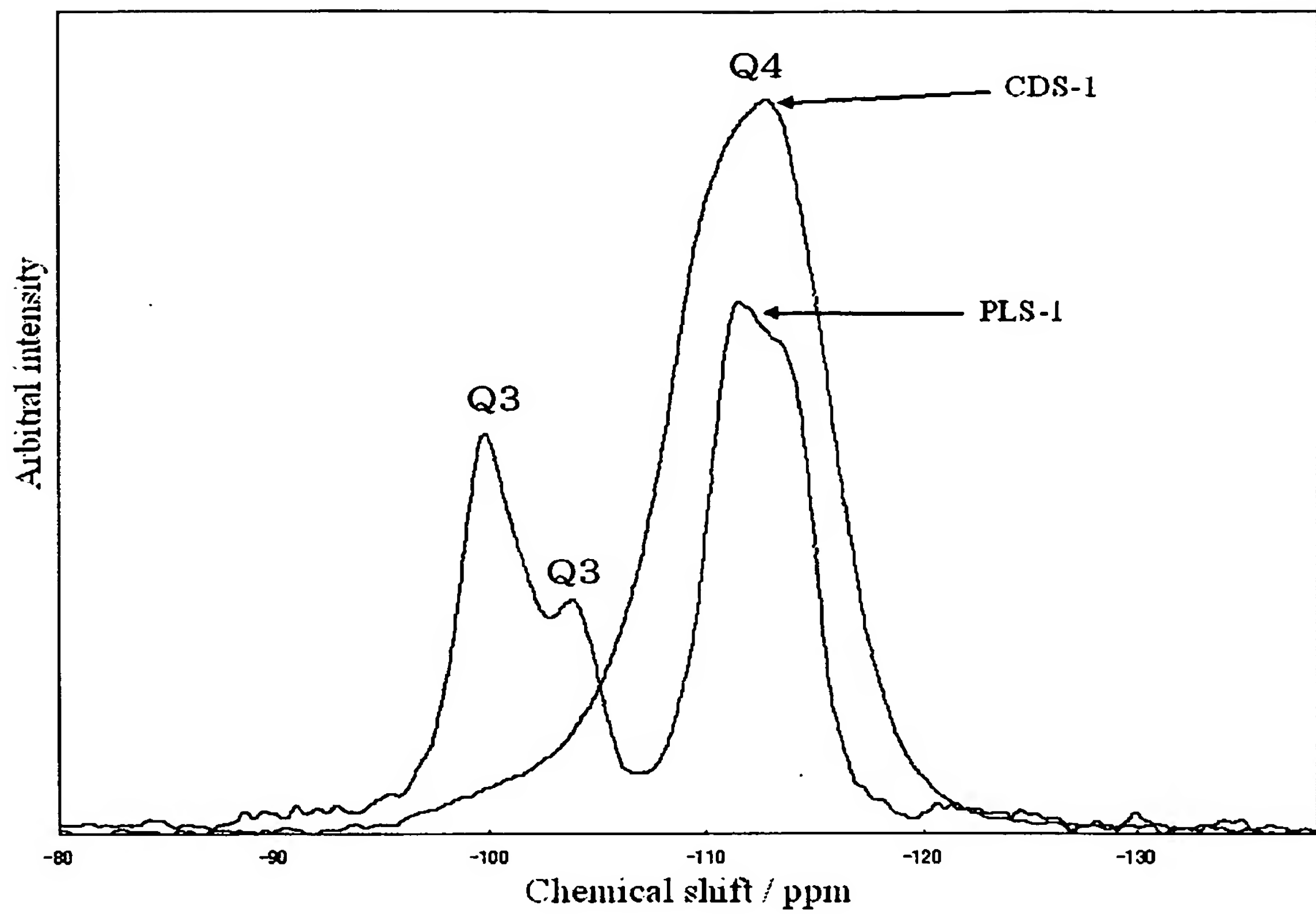
[図3]

PLS-1

CDS-1



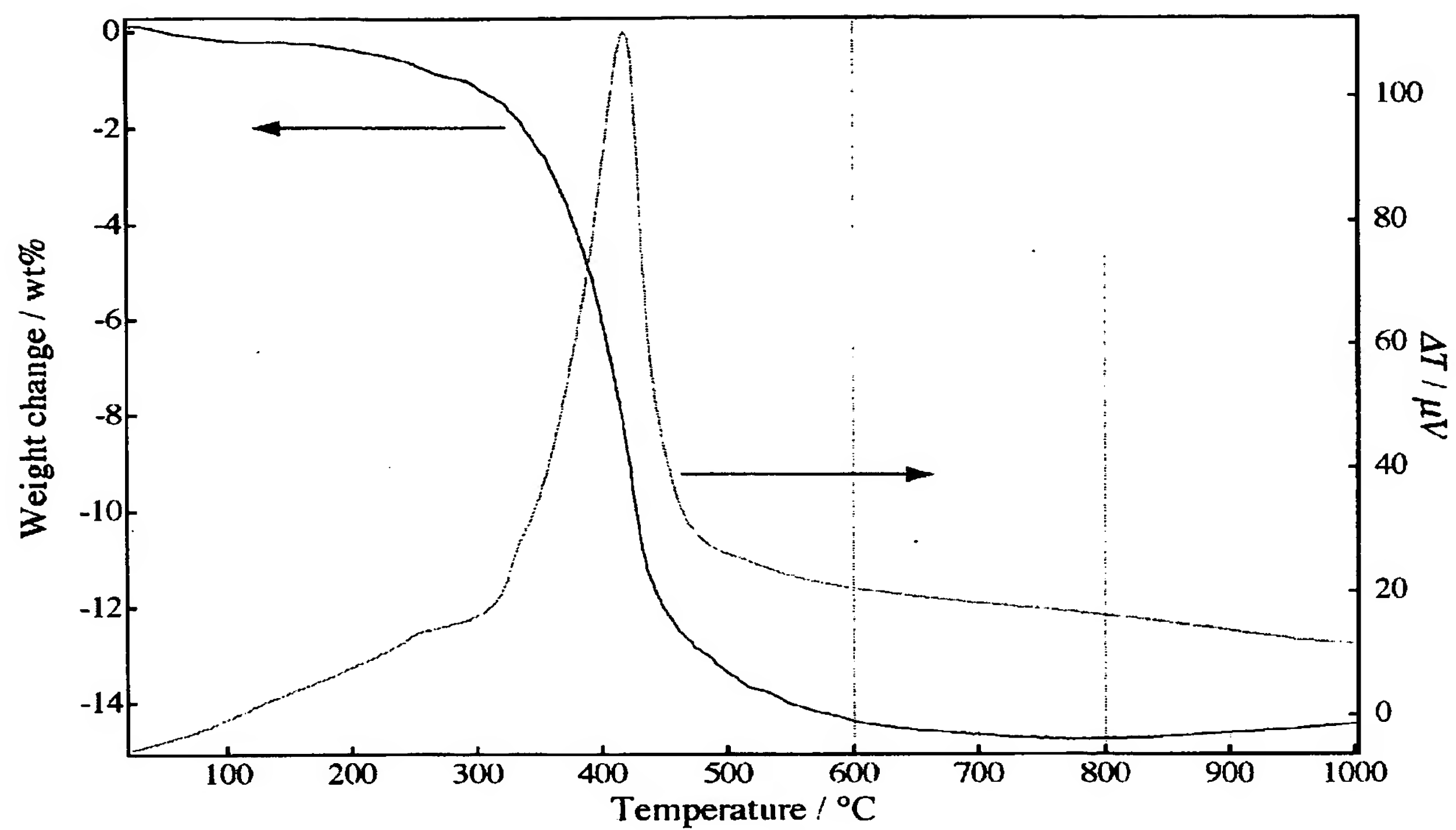
[図4]



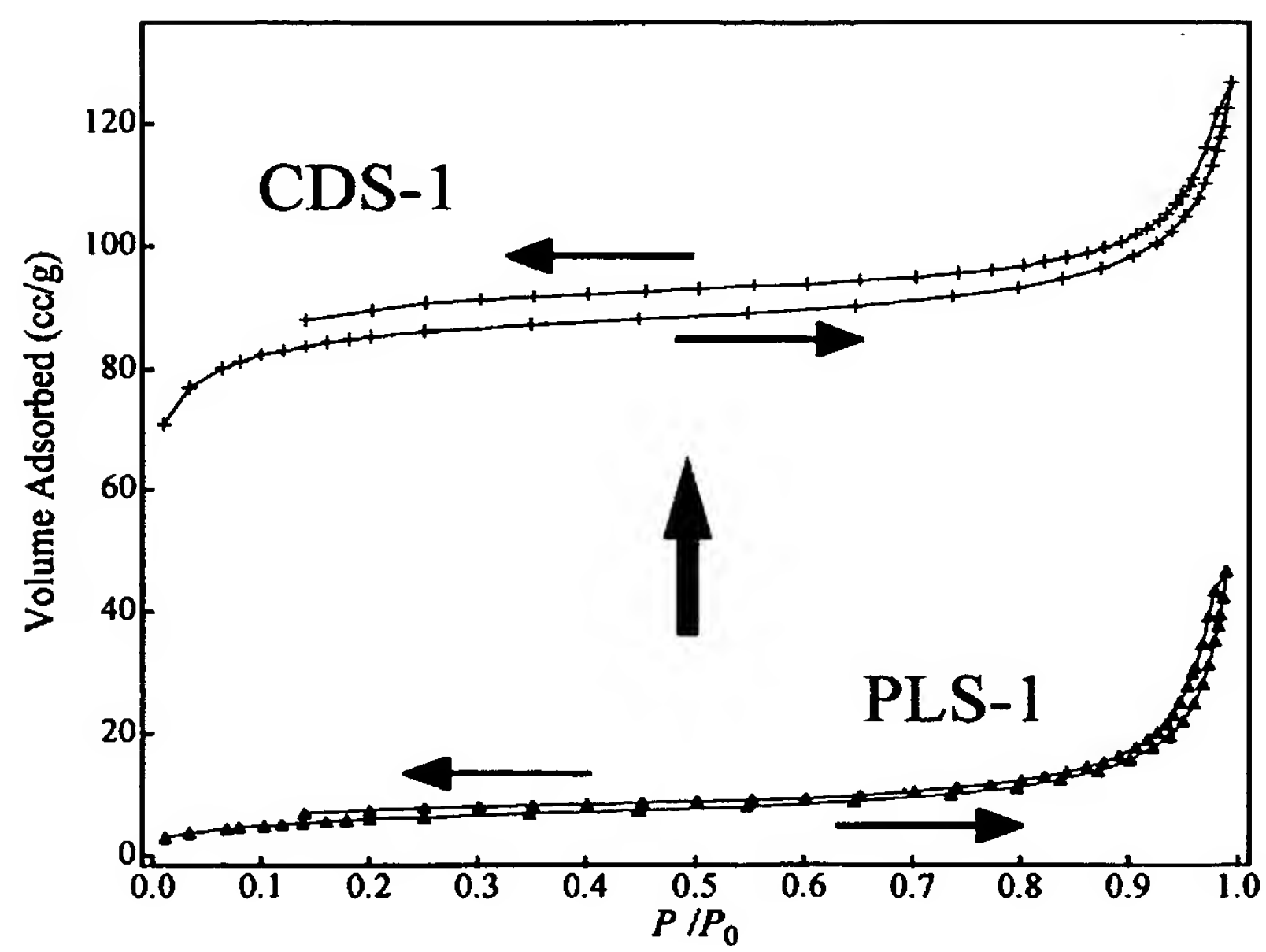
[図5]



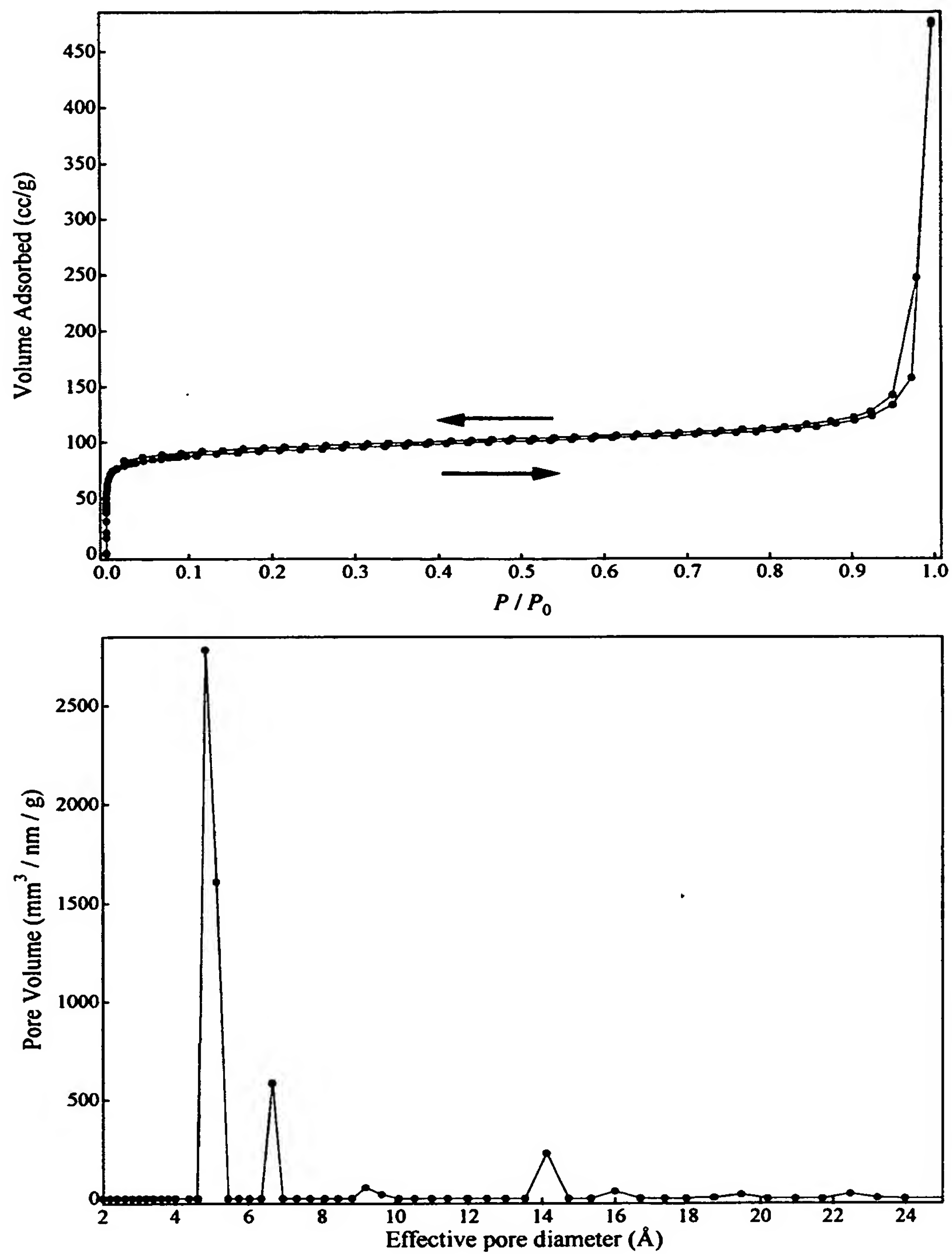
[図6]



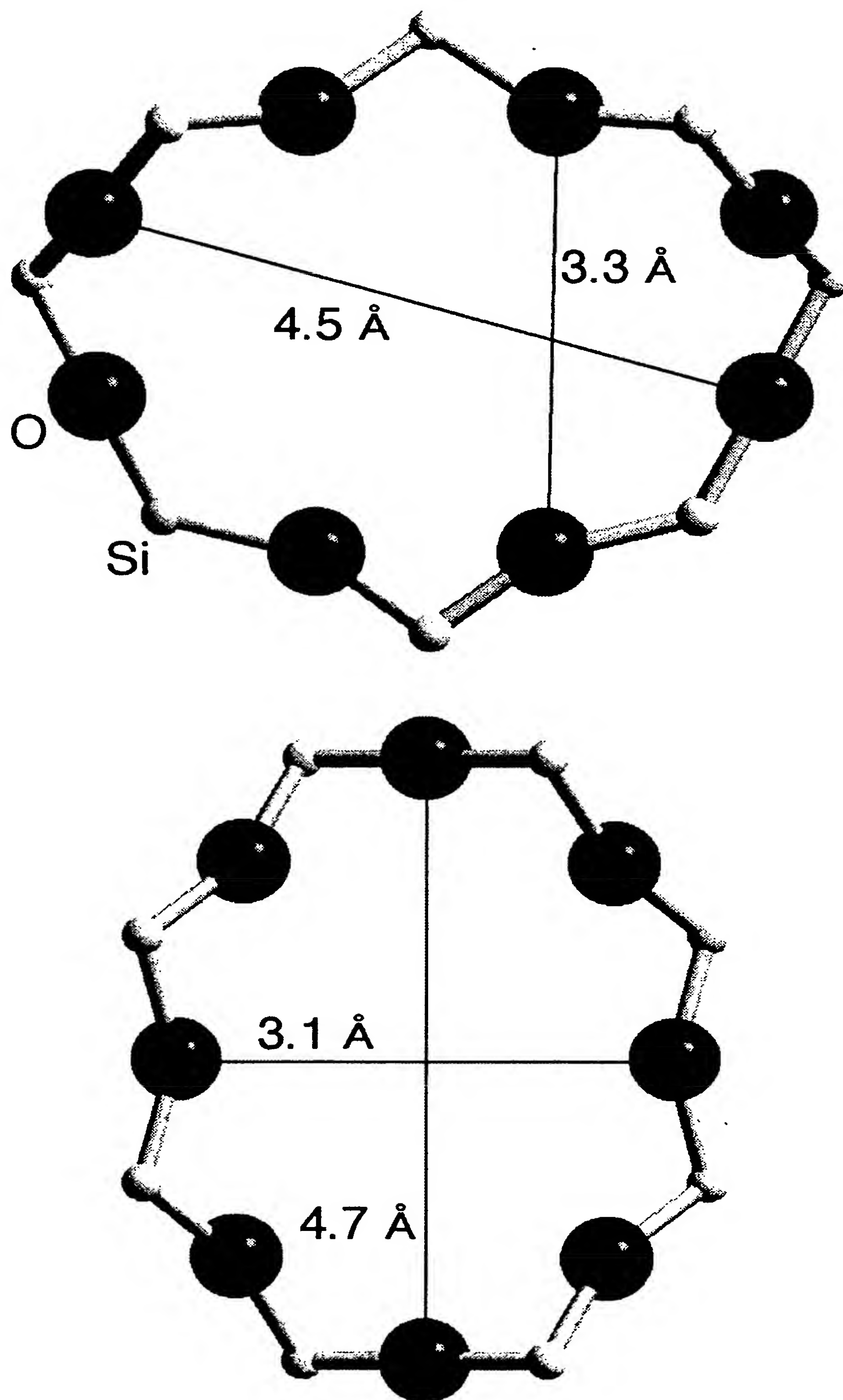
[図7]



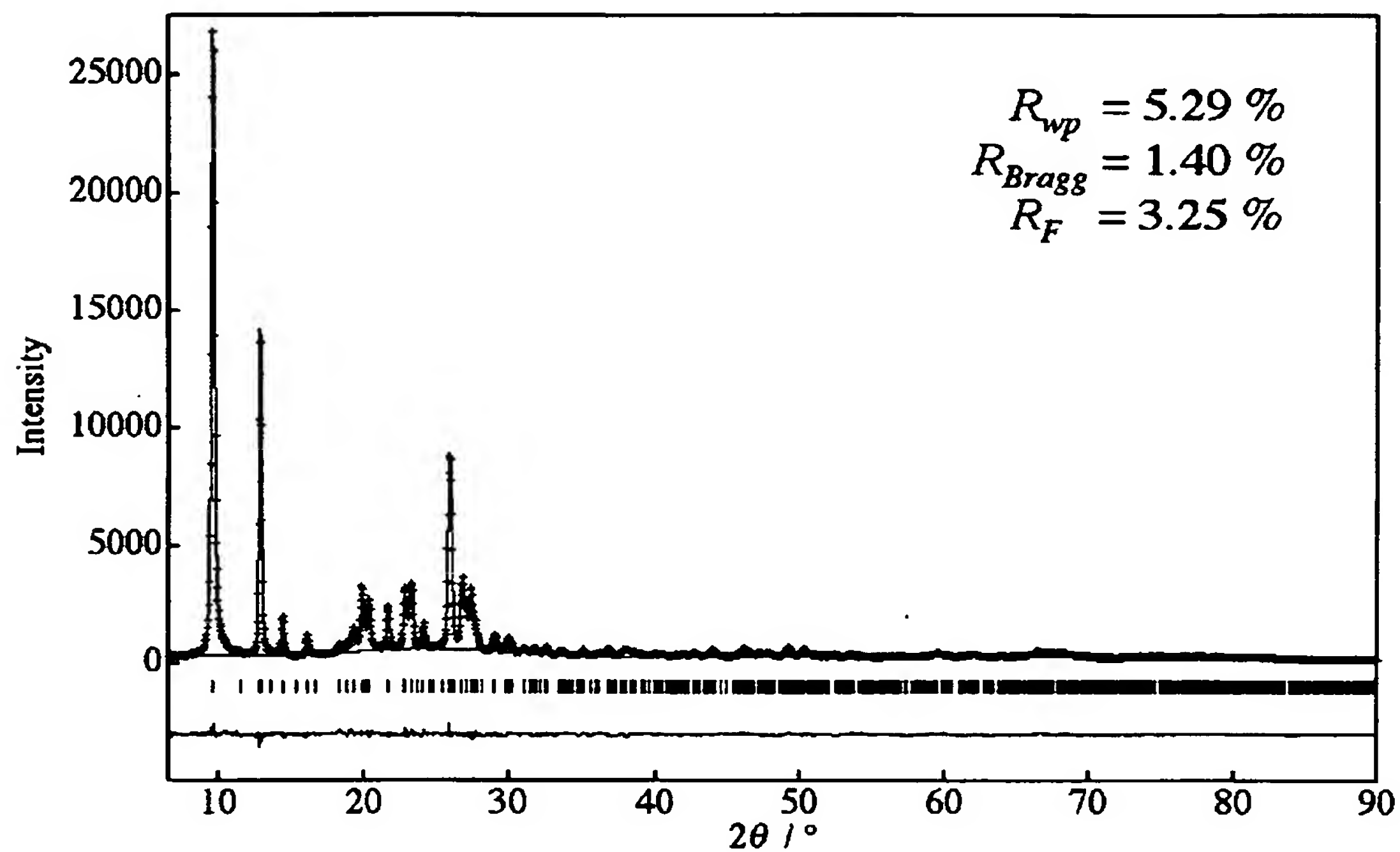
[図8]



[図9]



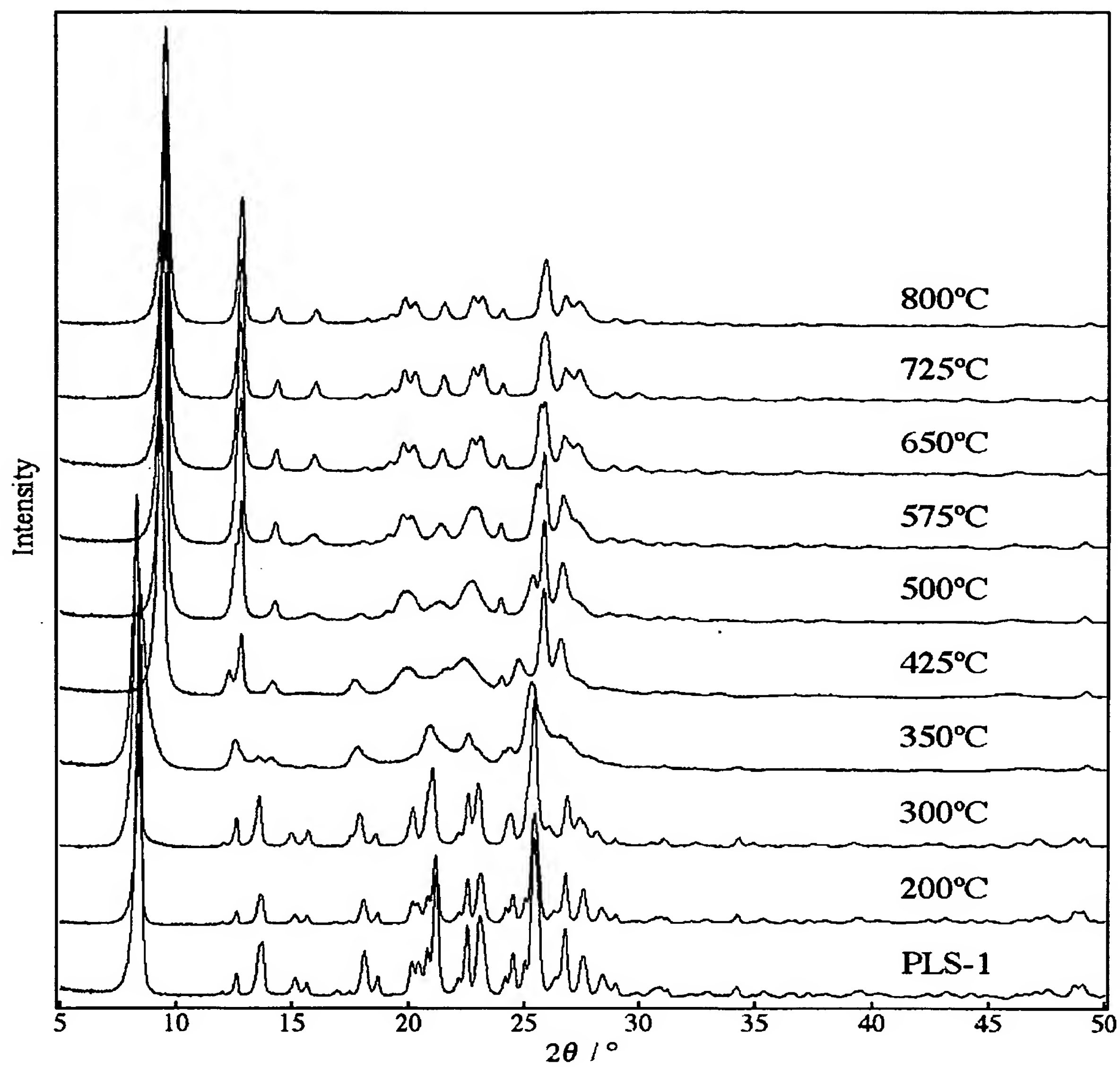
[図10]



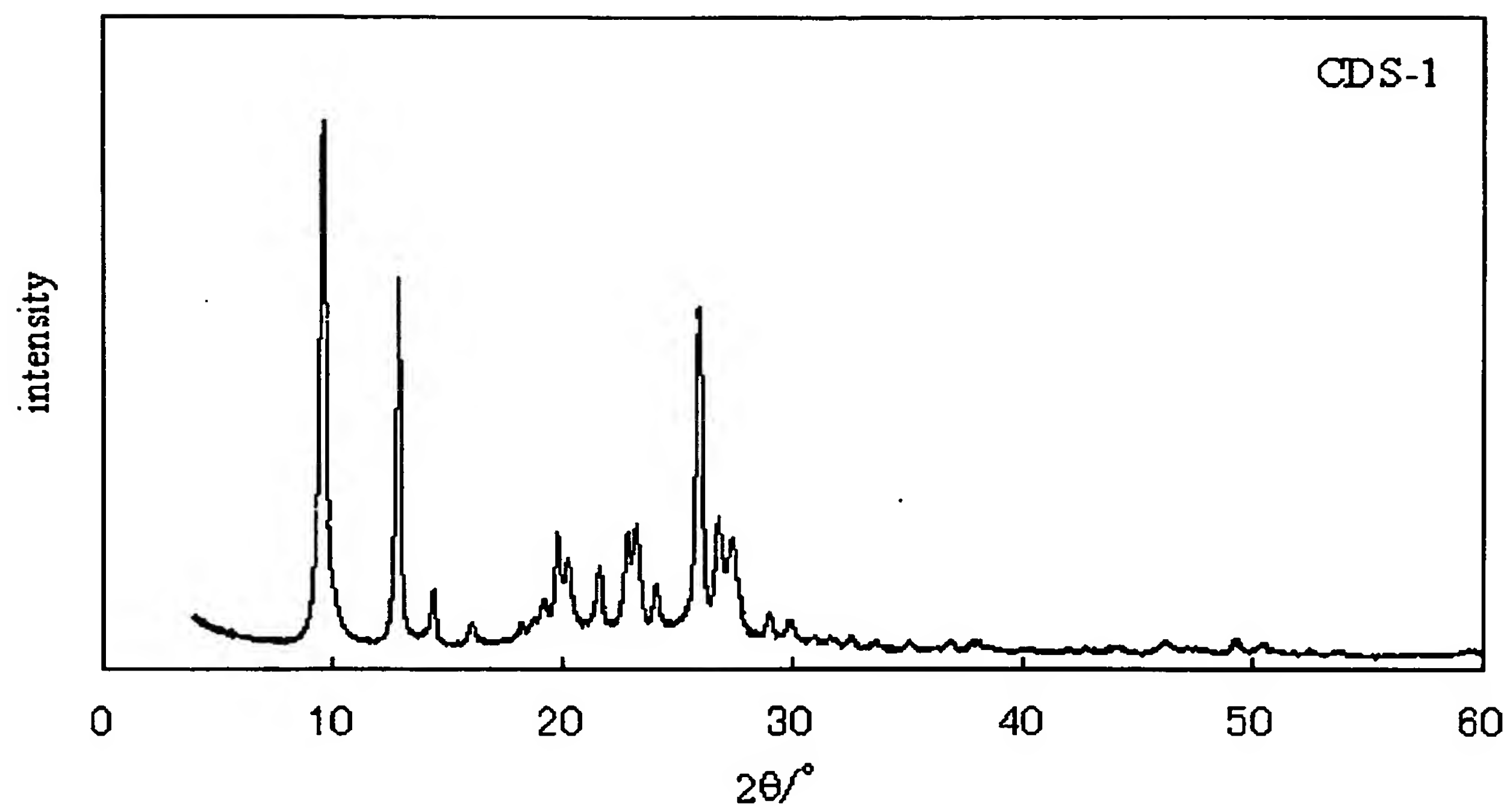
[図11]



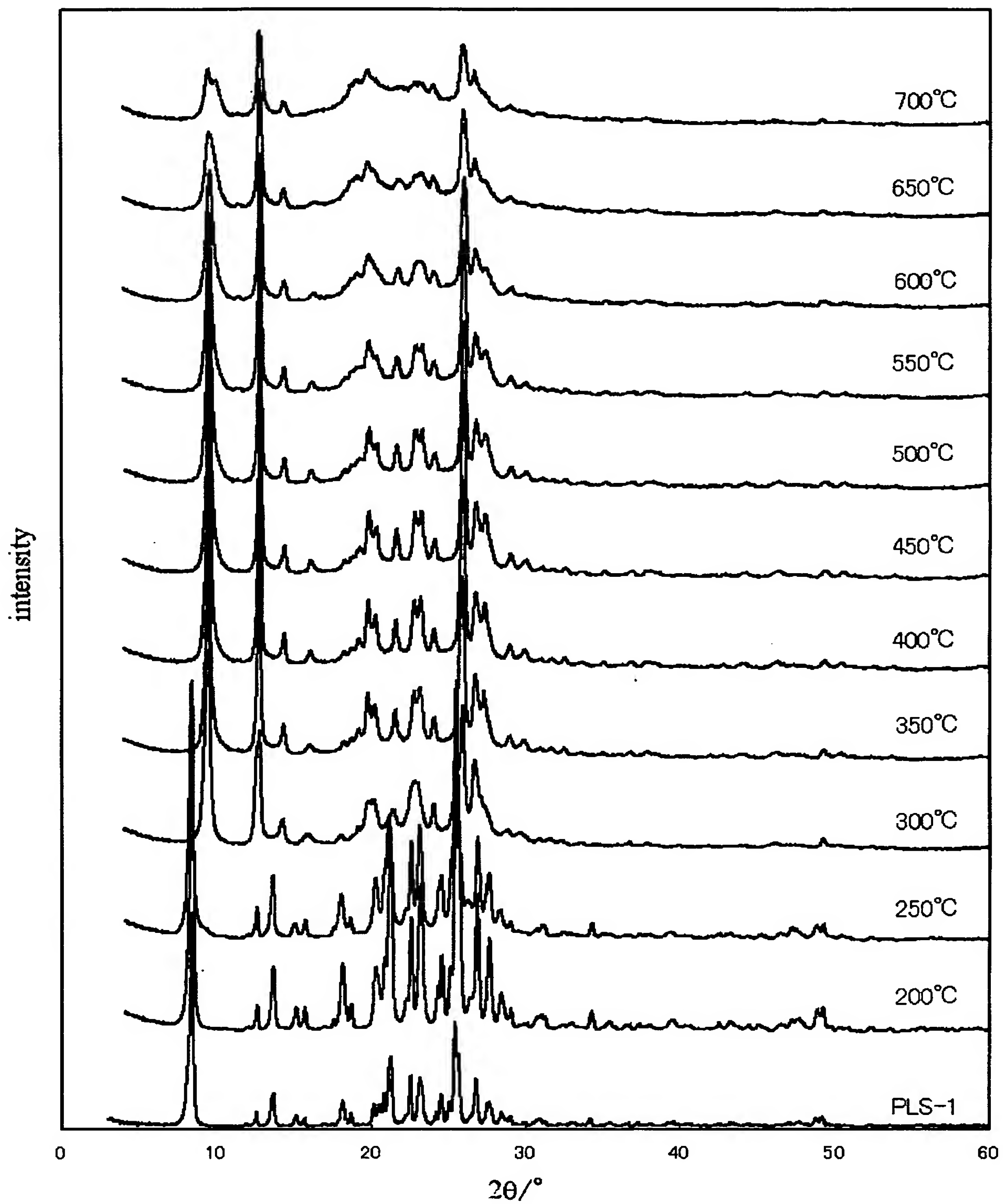
[図12]



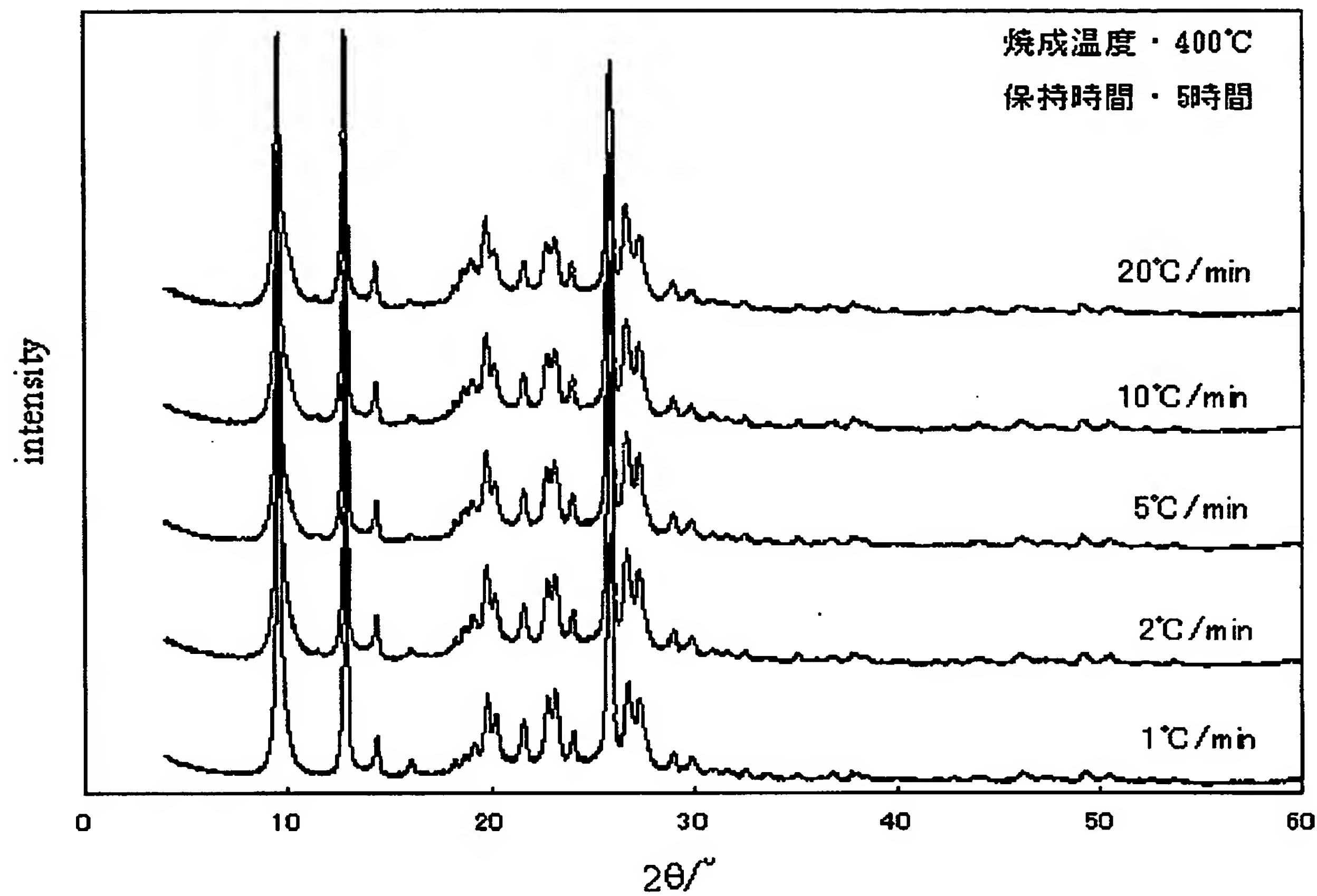
[図13]



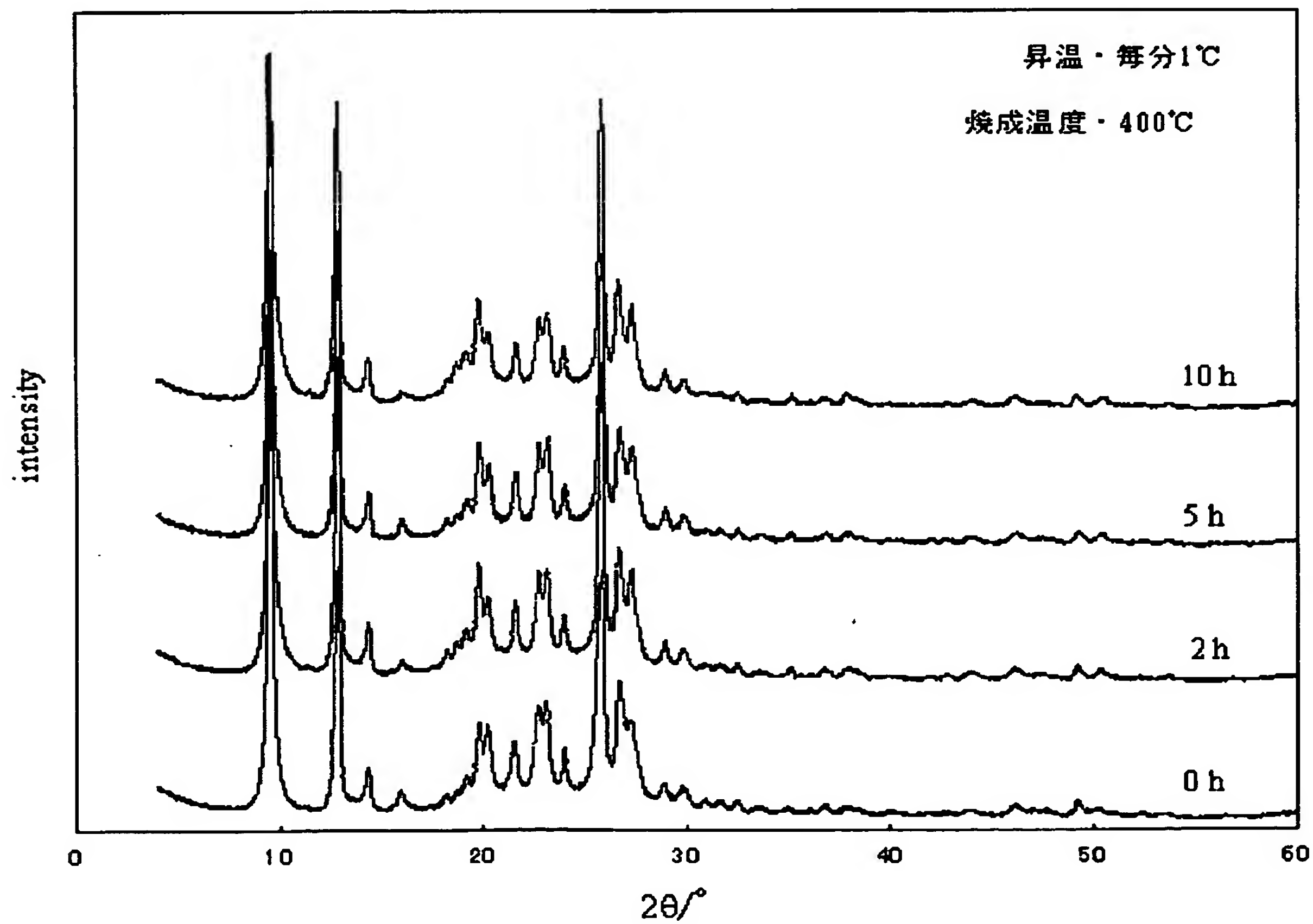
[図14]



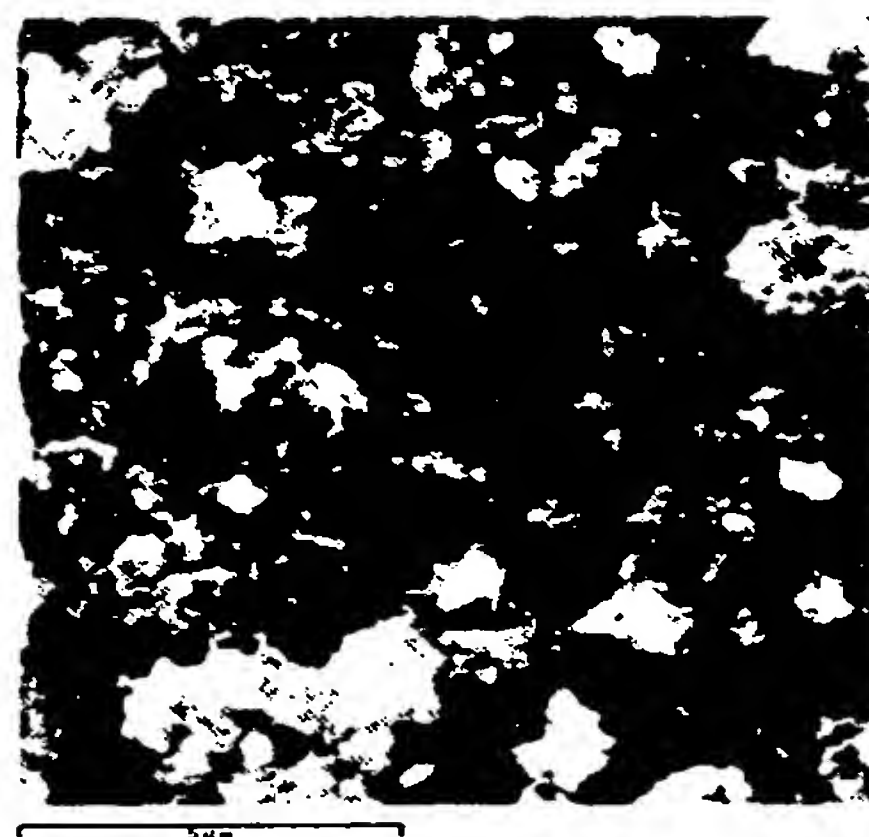
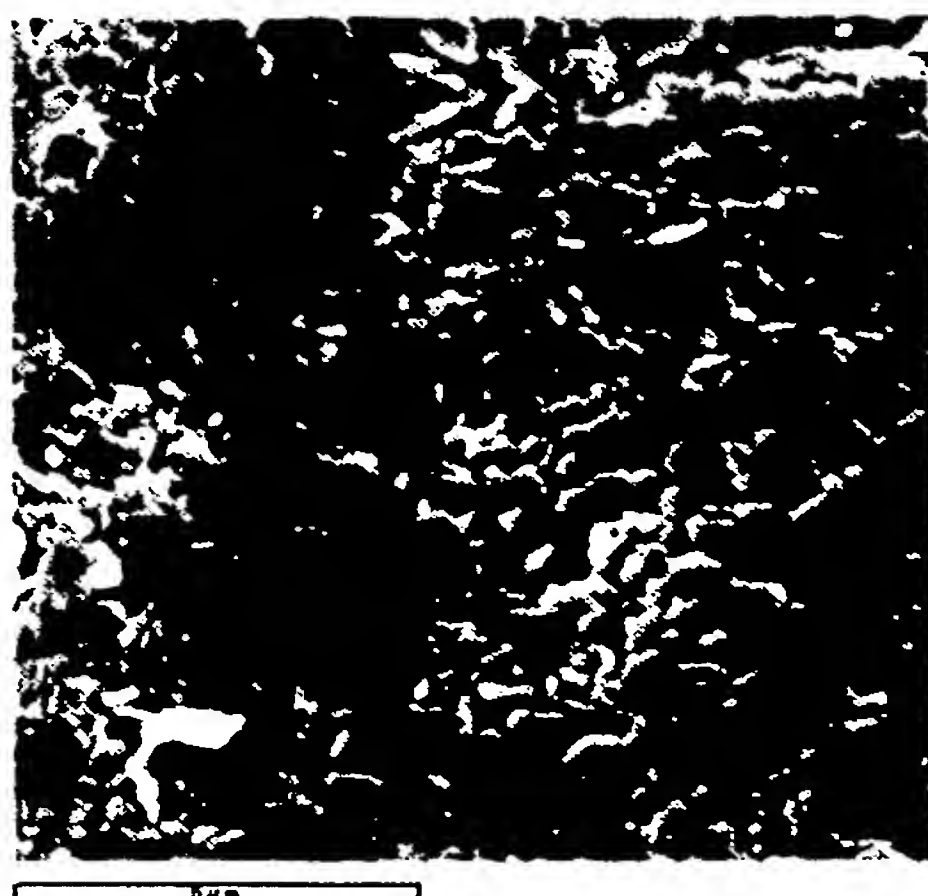
[図15]



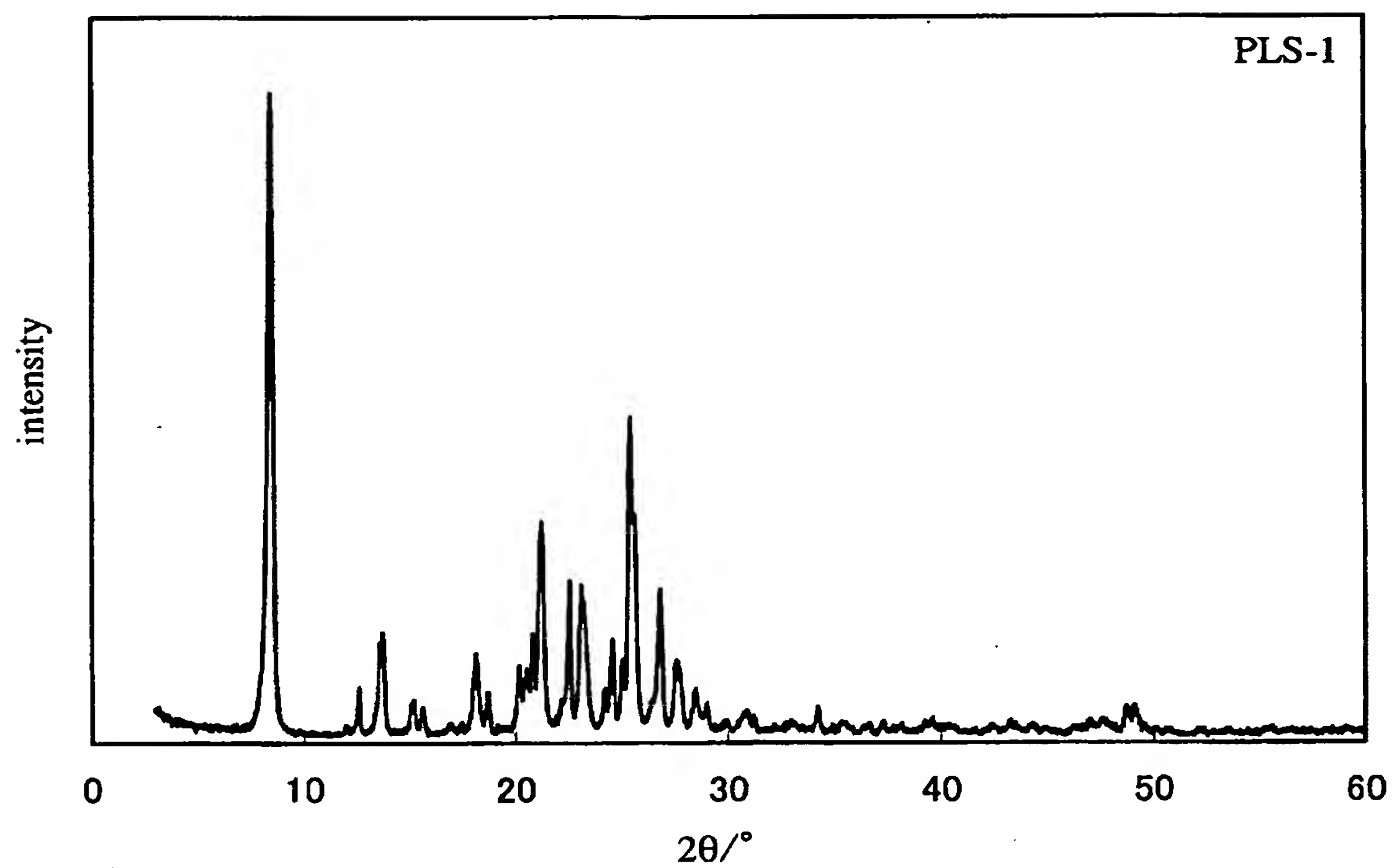
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B39/46, B01J29/70, C07D201/04, C07D223/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B33/20-39/54, B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-175661 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims 1 to 9 (Family: none)	1-8
E, X	JP 2004-339044 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)), 02 December, 2004 (02.12.04), Claims 1 to 12 (Family: none)	9-43

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 February, 2005 (07.02.05)

Date of mailing of the international search report

22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-291620 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Claim 5; Par. Nos. [0002], [0017] (Family: none)	9, 12-14, 22
A	JP 2003-73115 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims 1 to 10 (Family: none)	1-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017106

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-8, 10, 11, 15-21, 24, 25, 27-33 and 39 relate to a crystalline layered compound having a specific base structure and a powder x-ray diffraction pattern defined in claim 1; a zeolite produced from such a crystalline layered compound or a method for producing an ϵ -caprolactam using such a zeolite. Claims 9, 12-14, 22, 23, 26, 34-38 and 40-43 relate to a zeolite having a chemical composition or an abstract geometrical crystal structure defined in claim 9 or claim 23 or a method for producing an ϵ -caprolactam using such a zeolite. Consequently, they are not considered to be one invention or a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept. (Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest:

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017106

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

(Since the latter invention does not descriptively include the technical features derived from using the specific crystalline layered compound defined in claim 1 (namely, specific microstructures such as a powder x-ray diffraction pattern), claims 1-43 cannot be considered to have a same technical feature.)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B39/46, B01J29/70, C07D201/04, C07D223/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B33/20-39/54, B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2004-175661 A(独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 06. 24, 請求項1-9(ファミリーなし)	1-8
EX	JP 2004-339044 A(独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 12. 02, 請求項1-12(ファミリーなし)	9-43
X	JP 7-291620 A(水澤化学工業株式会社)1995. 11. 07, 請求項5, 【0002】, 【0017】(ファミリーなし)	9, 12-14, 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 02. 2005

国際調査報告の発送日

22. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-73115 A(独立行政法人産業技術総合研究所) 2003. 03. 12, 請求項1-10(ファミリーなし)	1-43.

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-8, 10, 11, 15-21, 24, 25, 27-33, 39は、請求の範囲1に記載された特定の基本構造や粉末X線回折パターンを有する結晶性層状化合物、該結晶性層状化合物から製造されるゼオライト、該ゼオライトを用いたε-カプロラクタムの製造方法に関するものである。請求の範囲9, 12-14, 22, 23, 26, 34-38, 40-43は、請求の範囲9や請求の範囲23に記載された化学組成や抽象的な幾何学的結晶構造を有するゼオライト、該ゼオライトを用いたε-カプロラクタムの製造方法に関するものである。これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。
(後者の発明においては、請求の範囲1に記載された特定の結晶性層状化合物を用いることに由来するはずの技術的な特徴(粉末X線回折パターン等の特別な微細構造)が記載上限定されておらず、請求の範囲1-43は同一の技術的な特徴を有しているとはいえない。)

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。